

# **Entwicklung und Anwendung reaktiver Stofftransportmodelle für die Wasserwirtschaft**

Fließzeitgekoppelte Modellierung geohydraulisch angetriebener und  
reaktionskinetisch kontrollierter Prozesse

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des Grades einer Doktorin  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl.-Geol. Christine Kübeck**

aus Erfurt/Thüringen

genehmigt von der Fakultät für Energie und Wirtschaftswissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

26. März 2010

Vorsitzender der Promotionskommission  
**Professor Dr.-Ing. Daniel Goldmann (TU Clausthal)**

Hauptberichterstatter  
**Professor Dr. Wolfgang van Berk (TU Clausthal)**

Mitberichterstatter  
**PD Dr. Hans-Martin Schulz**

Diese Arbeit wurde am Institut für Endlagerforschung der  
Technischen Universität Clausthal angefertigt.

*Der obskure Mond bescheint eine obskure Welt von Dingen,  
die wohl nie ganz ausgesprochen werden,  
wo du nie ganz DU selbst warst  
und nicht sein wolltest oder musstest...*

(Wallace Stevens)



## DANKSAGUNG

Für das Gelingen meiner Doktorarbeit möchte ich mich bei vielen Menschen herzlichen bedanken. Ein besonderes Wort des Dankes möchte ich an meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. W. van Berk richten, der mich ermutigt hat, neue Wege zu betreten und mir stets mit hilfreichen Ratschlägen beiseite stand. Danke auch für die vielen Diskussionen, in denen Ihre Begeisterung an der Wissenschaft auf mich abfärbte. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn PD. Dr. H. Schulz für die freundliche Übernahme des Koreferats und die sehr gute Unterstützung in der Endphase meiner Arbeit.

Für die produktive Zusammenarbeit bedanke ich mich ganz herzlich bei allen Projektpartnern, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mein besonderer Dank gilt dabei den IWW Mitarbeitern Herrn Dr. A. Bergmann und Herrn Dr. C. Hansen für die inspirierenden Gespräche, Herrn Dipl.-Ing. A. Zervas (SWK Aqua GmbH) und Herrn Dr. P. Eckert für die freundliche Bereitstellung der in dieser Arbeit genutzten Daten sowie den Mitarbeitern der Ingenieurgesellschaft delta h GmbH Herrn Prof. Dr.-Ing. C. König und Herrn Dipl.-Geol. T. Seidel deren geohydraulische Auswertungen die Basis meiner Arbeit darstellen.

Ein großer Dank geht aber auch an meine Kollegen für die schöne Zeit in Clausthal. Des Weiteren möchte ich mich bei meiner Familie und Freunden bedanken, die mich auf meiner Reise in schönen aber auch stressigen Zeiten begleiteten und durch ihre witzigen Ideen für erholsame Ablenkung sorgten. Die geistreichen manchmal auch kuriosen Unterhaltungen v.a. mit Sebastian waren inspirierende Quelle für neue Ideen und oft genauso fantastischen Unternehmungen.



## KURZFASSUNG

Angesichts der zunehmenden Umweltbelastung durch anthropogene Stoffeinträge gewinnt ein nachhaltiges Management nutzbarer Wasserressourcen nicht nur im Bezug auf die zukünftig zur Verfügung stehende Wassermenge sondern auch hinsichtlich der Wasserqualität an Bedeutung. Die Erarbeitung von effizienten und nachhaltigen Bewirtschaftungskonzepten erfordert dabei ein vertieftes Verständnis der im Grundwasserleiter ablaufenden Stofftransport- und Stoffumsatzprozesse.

In der vorliegenden Arbeit wird ein reaktives Stofftransportmodell vorgestellt, das die im Grundwasserleiter und Förderbrunnen ablaufenden Prozesse qualitativ und quantitativ in ihrer räumlichen und zeitlichen Ausprägung abbildet. Durch Variation von Eingangsparametern können szenarienbasierte Prognosen zur zeitlichen Entwicklung der Grund- und Rohwasserbeschaffenheit berechnet werden.

Die Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers wird maßgeblich durch Stoffeinträge, wie Nitrat und Sulfat aus der landwirtschaftlichen Nutzung geprägt. Zur weitgehend automatisierten Berechnung der oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit wird ein praxisnaher Ansatz entwickelt, der in Abhängigkeit vom flächenbezogenen Stoffeintrag in der Zeit, die in der Bodenzone ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse modelliert. Angetrieben durch den Stoffeintrag in das Grundwasser sowie die Strömung des Wassers im Grundwasserleiter kommt es im Reaktionskontakt zwischen wässriger Lösung und Feststoffgerüst zur Umsetzung von Stoffen. So erfordert die Modellierung der Grundwasserqualität in der Zeit und im Raum das Verständnis über die Bewegung des Wassers als Transport-, Lösungs- und Reaktionsmedium. Die für die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers relevanten geohydraulischen Prozesse werden in dem Modell als Funktion der Fließzeit und -strecke durch den dreidimensionalen Grundwasserraum erfasst. In das reaktive Stofftransportmodell integriert ist ein reaktionskinetischer Ansatz, mit dessen Hilfe der irreversible Abbau von gelösten und feststoffgebundenen organischen Kohlenstoffverbindungen berechnet wird. Dazu wird die chemisch-thermodynamisch basierte Modellierung mit einer doppelten Michaelis-Menten-Kinetik gekoppelt. Die zur Beschreibung der Reaktionskinetik benötigten Umsatzraten werden aus routinemäßig durch den Wasserversorger erhobenen Daten zur Grundwasserbeschaffenheit abgeleitet.

Erst die gekoppelte Überführung der Modellvorstellungen für den Stoffeintrag und die geohydraulischen sowie geochemischen Prozesse im Grundwasserleiter in ein reaktives Stofftransportmodell erlaubt Aussagen über die Entwicklung der Grund- und Rohwasserqualität.

Am Beispiel des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“, Krefeld, wird die Funktionsweise des reaktiven Stofftransportmodells vorgestellt und anhand von Messwerten zur Grundwasserbeschaffenheit auf Plausibilität geprüft. Für die Durchführung der Modellierungen wird ein softwaregestütztes Werkzeug entwickelt, mit dessen Hilfe die zugrunde liegende PHREEQC-Eingabedatei für unterschiedliche Fragestellungen und Systemverhältnisse generiert, Modellszenarien bearbeitet und die Modellergebnisse ausgewertet werden können.

## ABSTRACT

Due to environmental pollution, ensuring future water supply has become one of the most relevant challenges in water resources management. However, a sustainable and efficient management of water resources requires a profound understanding of the prevailing processes in the aquifer not only in respect to the available water quantity but also quality.

In this context, this thesis presents a model based approach to calculate the qualitative and quantitative development of hydrogeochemical processes of groundwater systems in time and space. Based on the scenario technique, the model enables to calculate future prospects of groundwater and raw water quality.

Groundwater quality is strongly influenced by the input of substances as a largely anthropogenic controlled factor. Based on a “grey-box” treatment of the hydrogeochemical processes in the soil, the reactive transport-model calculates the site specific input of substances into the groundwater. The main objective of this approach is the automatic computation of the surface-near groundwater quality.

The geochemical processes in the groundwater system are driven by a continuous exchange of water within the aquifer and the input of substances like nitrate and sulphate. Thus, the determination of groundwater quality requires extended knowledge of the groundwater movement as a medium for transport, solution and reaction. In order to simulate relevant geohydraulic processes affecting the hydrogeochemical development of groundwater, the reactive transport-model simplifies the groundwater flow as a function of flow time and path within the three dimensional aquifer.

Coupled with a double Michaelis-Menten equation, the thermodynamic based model calculates the irreversible reduction of dissolved and solid bound organic carbon. The required rate constants for the kinetic approach are derived from measured data of the groundwater quality.

The integrated simulation of the substance input, geohydraulic and geochemical processes enables to gain insights into the hydrogeochemical evolution of groundwater quality within the aquifer. The knowledge of these processes and its effects on groundwater quality may help to develop effective strategies for groundwater protection.

The structure and operation of the reactive transport-model is presented and tested in its plausibility using the example of the catchment area “Forstwald”, Krefeld. In this thesis a tool is introduced for the automatic generation of PHREEQC-input data which holds the information for reactive transport. The tool helps to configure the transport-model in order to calculate different groundwater systems and various model scenarios. It also contains a platform to analyse the model results.



## VORBEMERKUNGEN

Diese Arbeit ist im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) finanzierten Forschungsprojekts „InnoNet“ - Förderung von innovativen Netzwerken entstanden. In enger Kooperation mit Unternehmen der Wasserwirtschaft, einem Ingenieurbüro und dem IWW Zentrum Wasser ist ein praxisorientierter Ansatz zum modellbasierten Ressourcenmanagement erarbeitet und anhand von fünf Wassergewinnungsgebieten getestet worden.

Die in dem InnoNet Projekt bearbeiteten Themenbereiche sind zum Teil auf zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen sowie in Form von wissenschaftlichen Beiträgen in Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Die vorliegende Arbeit fasst drei in Forschungsbeiträgen publizierte Themenschwerpunkte in ihren theoretischen Grundlagen zusammen.

### Artikel 1

Kübeck, C./ Hansen, C./ Bergmann, A./ Kamphausen, S./ König, C./ van Berk, W. (2009): Model Based Raw Water Quality Management - Manganese Mobilization Induced by Bank Filtration.- In: Clean 12, S. 945-954.

### Artikel 2

Kübeck, C./ van Berk, W./ Bergmann, A. (2009): Modelling raw water quality: development of a drinking water management tool.- In: Water Science and Technology 59.1, S. 117-124.

### Artikel 3

Kübeck, C./ Hansen, C./ König, C./ van Berk, W./ Zervas, A./ Bergmann, A. (2010): Ableitung der Reaktivität von organisch gebundenem Kohlenstoff in redoxzonierten Grundwasserleitern - Hydrogeochemische Modellierung kinetisch angetriebener Reaktionssysteme.- In: Grundwasser, DOI 10.1007/s00767-009-0136-7.



## INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG .....	I
KURZFASSUNG / ABSTRACT .....	III
VORBEMERKUNGEN .....	V
1     Einleitung .....	1
1.1     Zielsetzung und Vorgehensweise .....	1
1.2     Forschungskontext .....	4
Literatur .....	5
2     Reaktiver Stofftransport .....	13
2.1     Thermodynamische Aspekte des Stofftransports .....	13
2.2     „Stream Tube Model“ (STM) .....	17
2.2.1     Räumliche Diskretisierung .....	19
2.2.2     Bestimmung der repräsentativen Stromlinie (Fließzeit und Fließstrecke) .....	22
2.2.3     Mischung im Brunnen .....	27
2.3     Fallbeispiel „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH) .....	27
2.3.1     Räumliche Diskretisierung .....	28
2.3.2     Geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Grundwasserleiters entlang der Fließstrecke .....	31
2.4     Zusammenfassung und Diskussion .....	36
Literatur .....	35
3     Stoffeintrag .....	41
3.1     Immissionspfade .....	41
3.1.1     Atmosphärische Deposition .....	42
3.1.2     Stoffeintrag aus der Düngung .....	42
3.1.3     Stoffeintrag aus der Industrie und Siedlungswirtschaft .....	44
3.2     Berechnung der oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit .....	45
3.2.1     Niederschlag .....	45
3.2.2     Hydrogeochemische Prozesse im Boden .....	45
3.3     Fallbeispiel „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH) .....	49
3.3.1     Berechnung der Sulfat-, Chlorid- und Alkali-Ionenkonzentration .....	49
3.3.2     Berechnung der Erdalkali-Ionenkonzentration .....	53
3.3.3     Berechnung der Bodenluftzusammensetzung .....	55
3.3.4     Modellierung des oberflächennahen Grundwassers .....	56
3.3.5     Modellierung der Uferfiltratzusammensetzung .....	60
3.4     Zusammenfassung und Diskussion .....	61
Literatur .....	60

4	Geochemische Prozesse .....	65
4.1	Thermodynamische Aspekte geochemischer Prozesse .....	65
4.2	Ableitung der Reaktivität von organisch gebundenem Kohlenstoff.....	66
4.2.1	Redoxzonierung von Grundwasserleitern.....	67
4.2.2	Kinetikansatz .....	68
4.3	Fallbeispiel „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH).....	69
4.3.1	Ableitung der maximalen Umsatzraten für OC .....	70
4.3.2	Hydrogeochemische Modellierung.....	73
4.3.3	Modellergebnisse.....	75
4.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	77
	Literatur .....	76
5	Modellierung des reaktiven Stofftransports.....	81
5.1	Fallbeispiel „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH).....	81
5.1.1	Geosystemerkundung.....	81
5.1.2	Modellvorstellung .....	83
5.1.3	Modellparametrisierung .....	85
5.1.4	Modellergebnisse.....	86
5.1.5	Prognoseszenarien .....	88
5.2	Entwicklung eines „Tools“ zur automatisierten Datenbearbeitung (Pre- und Post-Processing) .....	91
5.3	Zusammenfassung und Diskussion.....	93
	Literatur .....	93
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	95
	TABELLENVERZEICHNIS .....	97
	ANHANG	
	I. Nutzerhandbuch	
	II. CD	
	Tool zur Datenbearbeitung (Demoversion)	
	PHREEQC-Eingabedateien (Berechnungen zum Stoffeintrag und zur Kinetik)	

# 1 Einleitung

## 1.1 Zielsetzung und Vorgehensweise

Vor dem Hintergrund klimatischer Veränderungen, einer zunehmenden Umweltverschmutzung und der weltweit anwachsenden Bevölkerungszahl wird für den menschlichen Gebrauch nutzbares Wasser (Trinkwasser) zu einem der wichtigsten Rohstoffe des 21. Jahrhunderts. Faktoren wie die Wasserqualität, regionale Verfügbarkeit und Art des Vorkommens spielen dabei eine bedeutende Rolle in der Entwicklung vieler Länder (Benndorf et al. 2003, Kobus & de Haar 1995). In diesem Zusammenhang gewinnt ein nachhaltiges Management nutzbarer Wasserressourcen nicht nur im Bezug auf die zukünftig zur Verfügung stehende Wassermenge sondern v.a. auch die Wasserqualität an Relevanz (Grambow 2008, Haffner & Gramel 2001). Einen richtungsweisenden Ansatz bietet der Einsatz von softwaregestützten Werkzeugen („Tools“) zum Ressourcenmanagement. Tools wie der NICOMAT (Wilde et al. 2003), die auf einfachen Bilanzierungsgleichungen basieren, werden bereits für die Berechnung der Nitrat- und Eisenbelastung im Rohwasser landwirtschaftlich beeinflusster Einzugsgebiete genutzt.

Eine stärker an den hydrogeochemischen Prozessen ausgerichtete Herangehensweise verfolgen van Berk & Hansen (2006)<sup>1</sup> mit der Entwicklung von Stoffflussmodellen. Im Rahmen der Modellentwicklung werden bei der hydrogeochemischen Wirkungsanalyse die für die Rohwasserbeschaffenheit relevanten geochemischen Teilprozesse identifiziert und in ihren Umsätzen quantifiziert. Hierbei dient die gemessene Entwicklung der Stoffkonzentrationen im Rohwasser als Zielfunktion. Das Stoffflussmodell gibt die prinzipielle Abfolge der geochemischen Reaktionsräume wieder, integriert jedoch keine räumlichen und zeitlichen Aspekte der Grundwasserströmung. Diese Vorgehensweise erlaubt einerseits eine detaillierte Analyse der im Grundwasserleiter ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse. Andererseits können dadurch zeit- und raumabhängige Prozesse, wie der von der Landnutzungsart abhängige Stoffeintrag oder der mikrobiell katalysierte Abbau von organisch gebundenen Kohlenstoff, nicht abgebildet werden. Daraus ergibt sich eine eingeschränkte Prognosefähigkeit dieser Modelle, da die im Grundwasserleiter ablaufenden Prozesse nicht zeitlich und räumlich aufgelöst berechnet werden können.

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) finanzierten Forschungsprojekts (Forschungsprogramm „InnoNet“ - Förderung von innovativen Netzwerken) ist nun in enger Kooperation mit Unternehmen der Wasserwirtschaft<sup>2</sup>, einem Ingenieurbüro<sup>3</sup> und dem IWW Zentrum Wasser ein praxisorientiertes Management Tool entwickelt und anhand von fünf Wassergewinnungsgebieten getestet worden.

Das Managementwerkzeug basiert auf einem in zwei Modellteile untergliederten reaktiven Stofftransportmodell. Der retrospektive Modellteil dient zur Identifizierung und Quantifizierung aller im Grundwasserleiter und Brunnen ablaufenden und wasserwirtschaftlich relevanten hydrogeochemischen Prozesse. Im Rahmen eines darauf aufbauenden prognostischen Modellteils bietet das reaktive Stofftransportmodell eine Plattform zur integrierten Berechnung des sich in der

---

<sup>1</sup> Weitere Veröffentlichungen: Hansen (2005), Hansen & van Berk (2004), van Berk (2000)

<sup>2</sup> Niederrheinisch-Bergisches Gemeinschaftswasserwerk GmbH, Düsseldorf; Wasserförderungsgesellschaft Scheidatal GmbH, Goch; SWK Aqua GmbH, Krefeld; Bocholter Energie- und Wasserversorgung GmbH, Bocholt; Wasserverbund Niederrhein GmbH, Mühlheim an der Ruhr

<sup>3</sup> Delta h Ingenieurgesellschaft mbH, Dortmund

Zeit und im Raum ändernden Stoffeintrags (Landnutzungsdynamik). Mit Hilfe der Szenarientechnik kann damit u.a. die Effizienz von landwirtschaftlichen Maßnahmen getestet werden. Durch die Integration geohydraulischer Aspekte können zeitabhängige Abbaureaktionen, wie der mikrobiell katalysierte Umsatz von organisch gebundenem Kohlenstoff in dem Modell berechnet werden. Das reaktive Stofftransportmodell stellt damit eine Weiterentwicklung der von van Berk & Hansen (2006) erarbeiteten Stoffflussmodellierung dar.

Die Entwicklung des reaktiven Stofftransportmodells erfolgt in fünf aufeinander aufbauenden Stufen (Abb. 1.1):

1. Geosystemerkundung,
2. Entwicklung einer Modellvorstellung,
3. Entwicklung eines reaktiven Stofftransportmodells,
4. Plausibilitätsprüfung und
5. Parameterstudien.

In einem ersten Schritt werden im Rahmen der Geosystemerkundung Informationen und Daten<sup>4</sup> erfasst, ausgewertet und aufbereitet. Nicht mit Messwerten belegte, modellrelevante Größen werden durch nachvollziehbare Annahmen ergänzt. Aufbauend auf die bei der Geosystemerkundung gewonnen Systeminformationen wird im zweiten Arbeitsschritt eine Modellvorstellung zu den im Grundwasserleiter ablaufenden Prozessen und ihren Wechselwirkungen entwickelt.

Zum besseren Verständnis der im Grundwassersystem ablaufenden Prozesse wird an dieser Stelle die durch Engelen (1981) erarbeitete Klassifikation in drei miteinander gekoppelte Teil-

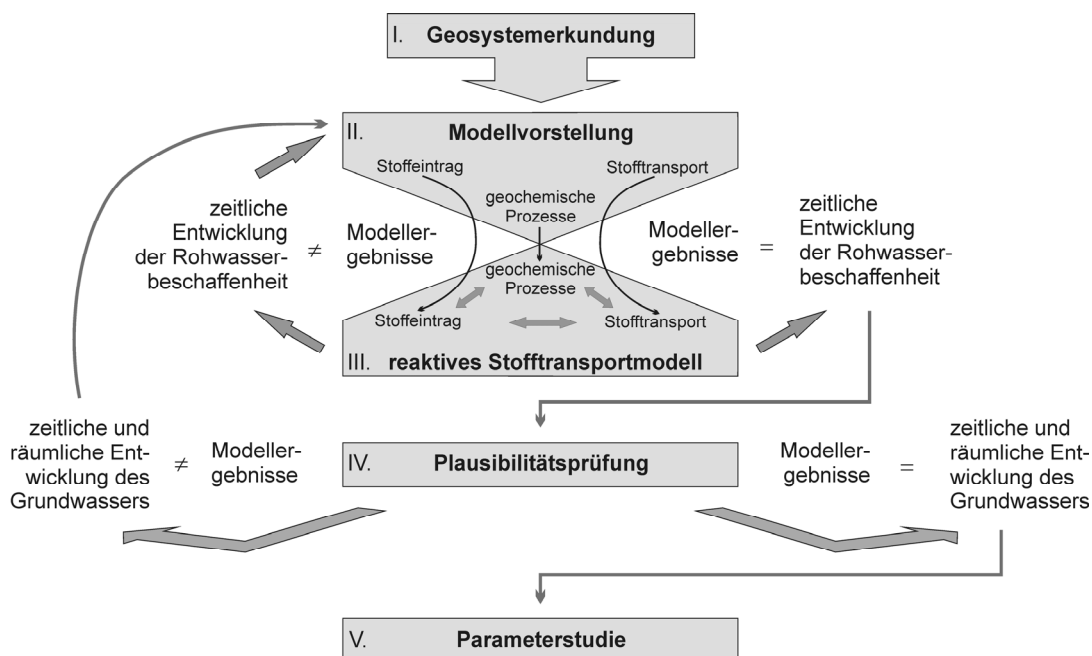


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Entwicklung eines reaktiven Stofftransportmodells.

<sup>4</sup> Vom Wasserunternehmen bereitgestellte Messwerte, in Untersuchungen gemessene und in der Literatur veröffentlichte Daten.

systeme eingeführt: Stofftransport (Grundwasserströmung), Stoffeintrag und geochemische Prozesse (Abb. 1.1). So ist die zu einem bestimmten Zeitpunkt und an einem definierten Ort gemessene Grundwasserqualität das Ergebnis einer spezifischen hydrogeochemischen Evolution, welche durch die Kombination von Effekten aus den drei Faktorengruppen maßgeblich beeinflusst wird.

In Abhängigkeit von der Landnutzung werden Stoffe wie Nitrat und Sulfat in unterschiedlichen Konzentrationen mit dem Sickerwasser und/oder dem Uferfiltrat in den Grundwasserleiter eingetragen (Stoffeintrag). Mit dem strömenden Grundwasser werden die gelösten Stoffe transportiert (Stofftransport) und reagieren mit den im Grundwasserleiter und entlang der Fließstrecke enthaltenen Feststoffphasen (geochemische Prozesse).

Jedes Teilsystem wird zunächst separat analysiert, die wasserwirtschaftlich relevanten physikalischen und chemischen Prozesse identifiziert und durch mathematische Formulierungen erfasst.

Erst die gekoppelte Umsetzung der für diese Teilsysteme entwickelten Modellvorstellung in einem numerischen Simulationsprogramm erlaubt Aussagen über die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers. Dabei spiegelt die zeitliche Entwicklung des pH-Werts und der Konzentrationen u.a. von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  die im Grundwasserleiter ablaufenden und durch das reaktive Stofftransportmodell zu erfassenden hydrogeochemischen Prozesse wider. Durch die Mischung der unterschiedlichen Grundwässer im Brunnen wird das geförderte Rohwasser berechnet.

Im retrospektiven Modellteil wird die zeitliche Entwicklung der gemessenen Rohwasserbeschaffenheit mit den Modellergebnissen verglichen. Ziel dieser Vorgehensweise ist es, zu prüfen, ob und inwiefern das reaktive Stofftransportmodell die gemessene Rohwasserbeschaffenheit und damit die zugrunde liegenden hydrogeochemischen Prozesse im Grundwasserleiter und Brunnen nachvollziehen kann. Wird keine Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten erzielt, so muss die Modellvorstellung in den Teilprozessen überarbeitet und erneut in ein reaktives Stofftransportmodell umgesetzt werden. Erst wenn eine gute Übereinstimmung erreicht wird, ist diese Entwicklungsstufe abgeschlossen.

In einem letzten Arbeitsschritt wird das reaktive Stofftransportmodell auf Plausibilität geprüft. Dafür werden zeitlich und räumlich diskrete Grundwasseranalysen mit den durch das Modell für diesen Zeitpunkt und Ort berechneten Werten verglichen. Kann das Modell auch die Grundwasserbeschaffenheit in der Zeit und im Raum hinreichend gut nachvollziehen, so bilden die in dem Modell implementierten hydrogeochemischen Prozesse das natürliche System mit hoher Wahrscheinlichkeit ab. Trifft dies nicht zu, müssen entsprechende Änderungen in der Modellvorstellung vorgenommen und in dem Transportmodell umgesetzt werden.

Mit Hilfe des reaktiven Stofftransportmodells können nun Parameterstudien (Szenarien) zur Erfassung von wasserwirtschaftlich relevanten Einflussfaktoren durchgeführt werden. Durch die gezielte Variation von Eingangsparametern wird untersucht, welchen Einfluss diese auf die zeitliche Beschaffenheitsentwicklung des Rohwassers haben. So kann insbesondere bei der Entwicklung von Strategien zum Grundwasserschutz die Kenntnis über Prozesse und deren Auswirkungen auf die Rohwasserbeschaffenheit von enormer Bedeutung sein.

Anhand des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“, Krefeld wird die Entwicklung und Funktionsweise des dem Managementtool zugrunde liegenden reaktiven Stofftransportmodells vorgestellt. Dabei wird im Kapitel 2 insbesondere auf die theoretischen Grundlagen des reaktiven

Stofftransports eingegangen. Die Umsetzung des Stoffeintrags in den Grundwasserleiter sowie die in das Modell integrierte Reaktionskinetik werden in den Kapiteln 3 und 4 näher beschrieben.

Auf der Basis eines mit dem Office-Programm MS Excel erstellten „Tools“ wird in dieser Arbeit ein Werkzeug entwickelt und dokumentiert, mit dessen Hilfe die dem reaktiven Stofftransportmodell zugrunde liegende PHREEQC-Eingabedatei<sup>5</sup> automatisiert generiert und die Modellergebnisse ausgewertet werden können. Durch die Variation einzelner oder mehrerer Parameter können in dem Tool Modellszenarien erstellt werden.

## 1.2 Forschungskontext

Die Versorgung mit Wasser für den menschlichen Gebrauch in ausreichender Menge und Qualität ist bereits jetzt in vielen Ländern ein begrenzender Faktor für die soziale und wirtschaftliche Entwicklung. Trinkwasser ist nicht nur ein essentielles Lebensmittel sondern auch Rohstoff für die Nahrungsmittelindustrie, Landwirtschaft und viele andere Gewerbe (Benndorf et al. 2003, Kobus & de Haar 1995). Dabei beschränken sich die Anforderungen an das Wasser für den menschlichen Gebrauch nicht nur auf organoleptische Parameter wie Farbe, Geruch und Geschmack, sondern beziehen sich auch auf krankheitsauslösende Stoffe im Wasser. Benndorf et al. (2003) weisen in diesem Zusammenhang primär auf die oral-fäkale Übertragung von Krankheitserregern und sekundär auf die meist chronisch wirkenden chemischen Schadstoffe hin. In der Europäischen Union ist die mikrobiologische und chemische Zusammensetzung des Wassers für den menschlichen Gebrauch durch die Richtlinie 98/83/EG und die Umsetzung dieser in nationales Recht (Deutschland: Trinkwasserverordnung, 2001) geregelt.

Die Wasserqualität und Verfügbarkeit hängen oft von der Art der nutzbaren Ressourcen ab. So schwankt die Beschaffenheit des Oberflächenwassers im Vergleich zum Grundwasser stark in Abhängigkeit von der Landnutzung des Einzugsgebiets (Mutschmann & Stimmelmayer 2007). Die Nutzung von Oberflächenwasser ist durch die stets gegenwärtige Gefahr einer temporären oder kontinuierlichen Belastung durch Industrie, Landwirtschaft oder kommunale Abwässer eingeschränkt und bedarf einer gesonderten Überwachung (Richtlinie 2000/60/EG). Dahingegen weist Grundwasser im Allgemeinen eine relative Stabilität bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung und Temperatur auf. In stark besiedelten oder industrialisierten Gebieten können jedoch natürliche Grundwasserressourcen den Bedarf an Trinkwasser nicht decken. So gewinnt die natürliche und künstliche Anreicherung von Grundwasser als eine mögliche Alternative zur direkten Nutzung von Oberflächengewässern bei der Trinkwassergewinnung zunehmend an Bedeutung (Eckert & Irmscher 2006, Hiscock & Grischek 2002, Doussan et al. 1998).

Im Gegensatz zu vielen anderen Ländern steht die Wasserversorgung in Deutschland aktuell nicht vor einem Mangel an Süßwasser, sondern vor einem Wasserqualitätsproblem (Haffner & Gramel 2001). In diesem Zusammenhang wird u.a. durch Anlauf et al. (1996) und Anderson & Kristiansen (1984) die seit langem diskutierte Nitratproblematik mit einer zunehmenden Verschlechterung der Rohwasserqualität genannt. Seit Jahrzehnten werden, vorwiegend unter landwirtschaftlichen Flächen, erhebliche Mengen an Nitrat auch in die zur Trinkwasserversorgung genutzten Grundwässer und Oberflächengewässer eingetragen. Aufgrund seiner humantoxikologischen Wirkung<sup>6</sup> ist die maximale Nitratkonzentration im Trinkwasser durch die Trinkwasser-

---

<sup>5</sup> Mit der PHREEQC-Eingabedatei wird der reaktive Stofftransport im Grundwasserleiter in Abhängigkeit u.a. von der Landnutzungsdynamik in einer bestimmten Syntax definiert.

<sup>6</sup> Über die Bildung von Nitrit und Nitrosaminen



verordnung auf  $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $0,81 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) festgelegt worden. Obwohl Grundwässer nahe der Grundwasseroberfläche durch extrem hohe Nitratkonzentrationen von bis zu mehreren Hundert  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  belastet sein können, finden sich in den tieferen Bereichen der Grundwasserleiter und in den geförderten Rohwässern deutlich geringere und unterhalb des vorgeschriebenen Grenzwerts liegende Nitratkonzentrationen (Obermann 1985, Kölle et al. 1983). Einerseits ist die Nutzung von nitratbelasteten Grundwasserressourcen zur Trinkwassergewinnung mit einem hohen verfahrenstechnischen Aufwand (Umkehrosmose, Ionenadsorption) und damit hohen Kosten verbunden. Andererseits stellt eine Verlagerung der Wasserentnahme in tiefer gelegene Bereiche des Grundwasserleiters lediglich eine mittelfristige Lösung dar, da die Nitratkonzentration in diesen Grundwässern nach einiger Zeit ebenfalls ansteigt und dabei Werte erreicht, die oberhalb des Grenzwerts für Nitrat liegen können (Anlauf et al. 1996, Anderson & Kristiansen 1984, Böckle et al. 1984). Ursache hierfür sind die im Grundwasserleiter ablaufenden geochemischen Prozesse.

Im Reaktionskontakt mit geeigneten Reduktionsmitteln (z.B. feststoffgebundene und gelöste, organische Kohlenstoffverbindungen oder Pyrit  $\text{FeS}_2$ ) wird Nitrat entlang der Fließstrecke zu elementarem Stickstoff und Ammonium reduziert (Denitrifikation). Mit seinen Vorräten an reduzierenden Stoffen beinhaltet der Grundwasserleiter somit einen natürlichen Schutz vor zu hohen Nitratkonzentrationen im Grundwasser. Durch die Denitrifikation kommt es jedoch zu einer Verminderung der reduktiven Kapazität im Grundwasserleiter. Die langfristig und qualitativ gesicherte Nutzung des Grundwasserleiters zur Wassergewinnung hängt damit maßgeblich von der Art und dem Vorkommen feststoffgebundener und im Grundwasser gelöster reduktiver Kapazitäten sowie dem Eintrag von Oxidationsmitteln wie Nitrat in den Grundwasserleiter ab. Ausgelöst durch den Prozess der Denitrifikation und in Abhängigkeit von der Art des Reduktionsmittels kann es zu weiteren, für die Rohwassergewinnung problematischen hydrogeochemischen Prozessen im Grundwasserleiter kommen (Anlauf et al. 1996, Leist et al. 1993). So wird z.B. bei der oxidativen Lösung von Pyrit Eisen(II) und Sulfat im Grundwasser mobilisiert. Weist das geförderte Rohwasser erhöhte Eisenkonzentrationen auf, so müssen entsprechend der Trinkwasserverordnung diese durch geeignete Verfahren kostenaufwendig unter den Grenzwert gesenkt werden. Bei der Mischung eisenreicher Tiefenwässer mit oberflächennahen, nitrathaltigen Grundwässern im Brunnen kann es zu Verockerungen<sup>7</sup> kommen, die letztlich zu einem kompletten Anlagenersatz führen können.

Im Hinblick auf die Sicherstellung einer zukünftigen Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser wird u.a. durch Benndorf et al. (2003), Brackemann et al. (2001) und die DFG (1999) die Umsetzung einer nachhaltigen Entwicklung und Bewirtschaftung nutzbarer Wasserressourcen gefordert. Unter dem Begriff „nachhaltige Entwicklung“ wird durch die Weltkommission für Umwelt (1987), die Brundtland-Kommission, eine Entwicklung definiert, „*welche die heutigen Bedürfnisse zu decken vermag, ohne für künftige Generationen die Möglichkeit zu schmälern, ihre eigenen Bedürfnisse zu decken.*“ Die Erarbeitung von nachhaltigen Bewirtschaftungskonzepten erfordert ein vertieftes Verständnis der Prozesse sowie die Verbesserung von Werkzeugen und Verfahren zu ihrer Steuerung (Benndorf et al. 2003). Modelle können auf diesem Gebiet einen großen Beitrag zur Analyse und Beschreibung natürlicher Systeme leisten.

Die Vorteile von Modellen in der Wissenschaft und Praxis sind u.a. in den Geowissenschaften ersichtlich. Vor allem Grundwassersysteme entziehen sich einer direkten Observation durch eine schlechte Zugänglichkeit, lange Untersuchungszeiträume und/oder eine große räumliche Aus-

<sup>7</sup> Verockerungen sind Ausfällungen von Feststoffphasen im Brunnen aufgrund einer Mischung von unterschiedlichen Grundwässern.

dehnung. Indirekte Untersuchungsmethoden wie Sediment- oder Gesteinsanalysen, geophysikalische Untersuchungen (Geoelektrik, Seismik) oder Grundwasseranalysen können lediglich zeitlich und räumlich diskrete Systeminformationen über den Grundwasserleiter geben. So werden Grundwassersysteme immer häufiger durch Modelle analysiert und bewertet.

Ziel einer Modellierung ist es, mit Hilfe eines Ausschnitts der Wirklichkeit komplexe Zusammenhänge darzustellen, deren Entwicklung und Prozessabläufe zu erkennen sowie Aussagen über Gesetzmäßigkeiten des Systems zu machen (Müller 1999). Dabei hängen die Wahl des Modelltyps, die Prozesse und die Modellkomplexität maßgeblich von der Art der zu untersuchenden Fragestellung ab.

Mit Hilfe von numerischen Lösungsansätzen, wie sie in den Programmen FEFLOW (Diersch 2002), ROCKFLOW (Kolditz & Zielke 1996) oder SPRING (delta\_h 2002) implementiert sind, können Strömungs- und Transportrechnungen unter Berücksichtigung von Abbau- und Sorptionsreaktionen durchgeführt werden. Programme zur Berechnung des reaktiven Stofftransports beschreiben den advektiven und diffusiv-dispersiven Transport von Wasserinhaltsstoffen sowie die Wechselwirkungen zwischen den im Wasser gelösten Stoffen mit Gas- und Feststoffphasen. Eine sehr einfache Form des reaktiven Stofftransports ist bereits in den Programmen PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999) und EQ3/6 (Wolery 1992) umgesetzt. Beide Programme berechnen den reaktiven Stofftransport für den eindimensionalen Fall bei stationärer Strömung. PHREEQC und EQ3/6 basieren auf einem Gleichgewichtskonstanten-Verfahren, bei dem die Speziesverteilung über die Ermittlung des thermodynamisch stabilsten Zustands unter Nutzung von Gleichgewichtskonstanten berechnet wird (Merkel & Planer-Friedrich 2008).

Erste komplexere Programme wie DYNAMIX (Narasimhan et al. 1986) oder HYDROGEOCHEM (Yeh & Tripathi 1991) sind das Ergebnis einer Kopplung zwischen Transport- und Speziationsprogrammen. Während DYNAMIX<sup>8</sup> noch auf einem einfachen Transportmodell basiert, wurde HYDROGEOCHEM<sup>7</sup> bereits mit einem Finite Element Strömungsmodell gekoppelt. Eine Weiterentwicklung des Programms PHREEQC ist Parkhurst et al. (2004) durch die programmtechnische Verbindung mit dem im zwei- und dreidimensionalen Raum (2D und 3D) rechnenden Strömungsmodell HST3D (Kenneth & Kipp 1997) gelungen. In dem Programm PHAST (Parkhurst et al. 2004) werden die Gleichungen aus beiden Programmteilen über ein Operator-Splitting-Verfahren miteinander gekoppelt. Die Programme MT3D (Zheng & Wang 1999) und das auf MT3D aufbauende Programm RT3D (Clement 1997) basieren auf dem Grundwasserströmungsmodell MODFLOW (Harbaugh et al. 2000). Aktuelle Versionen von RT3D können laut Entwickler den reaktiven Transport unter Berücksichtigung von Gleichgewichtssorption sowie Biotransformation (nullter und erster Ordnung, Monod) berechnen. Gao et al. (2001) sieht jedoch mögliche Anwendungsbereiche dieser Programme überwiegend in Verbindung mit natürlichen Abbauprozessen. Walter et al. (1994) entwickelten für die Berechnung des reaktiven Multikomponenten-Transports im Grundwasser das Programm MINTRAN. Dieses Model besteht aus einer Kopplung zwischen einem 2D Finite Element Transportmodul (PLUME2D) und dem geochemischen Modell MINTEQA2 (Allison et al. 1990). Nicht-isotherme Strömungen eines Multi-Phasen Fluids können durch TOUGHREACT (Xu et al. 2004) für den 2D- und 3D-Fall berechnet werden.

Während in der Vergangenheit die Modellkomplexität durch die elektronische Verarbeitungskapazität limitiert wurde, können heutzutage komplexe 3D-Modelle mittels neuer Computertech-

---

<sup>8</sup> HYDROGEOCHEM: FEMWATER (Lin et al. 1996) und EQMOD (Yeh 1992); DYNAMIX: TRUST und PHREEQE (Parkhurst et al. 1980)

nologie berechnet werden. Durch die Kopplung von geohydraulischen Prozessen mit einer Vielzahl von chemischen Reaktionen ist die Bearbeitung vielschichtiger Fragestellung jedoch noch immer mit langen Rechenzeiten verbunden (Merkel & Friedrich-Planer 2008). Die Forderung nach immer komplexeren Modellen ist dennoch berechtigt, da ein Modell das natürliche System im Allgemeinen umso besser beschreiben kann, je mehr der im natürlichen System ablaufenden Prozesse programmtechnisch abgebildet werden können. Demgegenüber hängen die Plausibilität der Modellergebnisse und damit das Verständnis der ablaufenden Prozesse sowie ihre gegenseitige Wechselwirkung entscheidend von der Modelltransparenz ab. Hill (2006) und Oreskes (2000) beschreiben dahingegen eine Abnahme der Modelltransparenz und damit des Erkenntnisgewinns über die Prozesse mit zunehmender Modellkomplexität. Einen Ausweg aus diesem Paradoxon sehen Parkhurst et al. (2004) in einer gestuften Vorgehensweise bei der Entwicklung komplexer 3D-Multikomponenten-Reaktionstransportmodelle. Erst nach dem Entwickeln und Testen des geohydraulischen Modellteils sollte demzufolge der reaktive Modellteil auf das bestehende Modell aufgesetzt werden. Van Berk & Hansen (2006) gehen einen Schritt weiter und beschreiben eine gestufte Entwicklung des hydrogeochemischen Modellteils. In den Entwicklungsstufen wird das Stoffflussmodell um jeweils einen Teilprozess erweitert. Diese Vorgehensweise ermöglicht die schrittweise Analyse, Beschreibung und integrierte Betrachtung von geochemischen Teilprozessen mit ihren Stoffumsätzen, Reaktionen und Wechselwirkungen.

Im Gegensatz zu der Forderung nach immer komplexeren Modellen besteht v.a. in den Geowissenschaften die Problematik einer eingeschränkten und z.T. lückenhaften Datengrundlage. Können aufgrund von fehlenden Systeminformationen Start- und Randbedingungen des Modells nicht definiert werden, so ist die Modelleindeutigkeit nicht gegeben. Die Plausibilität des Modells wird dementsprechend nicht nur durch die Modellkomplexität und -transparenz, sondern auch durch die zur Verfügung stehende Datengrundlage bestimmt. So wird bei einer unzureichenden Datengrundlage u.a. durch Merkel & Planer-Friedrich (2008) und Finkel et al. (2002) im Hinblick auf die Modelleindeutigkeit die Nutzung von weniger komplexen Modellen empfohlen.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein reaktives Stofftransportmodell zu entwickeln, dass, in seiner Modellstruktur möglichst einfach gehalten, die hydrogeochemischen Prozesse im Grundwasserleiter und im Brunnen quantitativ und qualitativ berechnet. Durch die praxisorientierte Anwendung in der Wasserwirtschaft werden Anforderungen an das Stofftransportmodell, wie eine kurze Rechenzeit von wenigen Minuten und eine einfach Eingabestruktur gestellt, deren Umsetzung eine Vereinfachung von Prozessen verlangt. So wird beispielsweise der reaktive Stofftransport mit Hilfe eines „Stream Tube Models“ berechnet, das durch die Modellstruktur die geohydraulischen Prozesse abstrahiert. Gleichzeitig müssen zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Rohwasserqualität die im Grundwasserleiter ablaufenden geochemischen Prozesse detailliert abgebildet werden können. Daraus ergibt sich ein Kompromiss zwischen Modellkomplexität und den an das Modell gestellten Anforderungen.

## Literatur

Allison, J.D./ Brown, D.S./ Nova-Gradac, K.J. (1990): MINTEQA2/PRODEFA2 - A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. Environ.- Res. Lab., Off. of Res. and Dev., U.S. Environ. Prot. Agency, Athens, GA.

- Anderson, L.J./ Kristiansen, H. (1984): Nitrate in Groundwater and Surface Water Related to Land Use in the Kurup Basin, Denmark.- In: Environ. Geol. 5/4, S. 207-212.
- Anlauf, R./ Thiem, H./ Kuhlmann, H. D. (1996): Die langfristige Sicherstellung der Grundwasserqualität - Strategien zum Grundwasserschutz.- In: Nds. Akad. Geowiss. Veröff. 11, S. 67-74.
- Benndorf, J./ Kobus, H./Roth, K./Schmitz, G. [Hrsg.] (2003): Wasserforschung im Spannungsfeld zwischen Gegenwartsbewältigung und Zukunftssicherung.- Denkschrift der Senatskommission für Wasserforschung der DFG, Weinheim.
- Böckle, R./ Rohmann, U./ Sontheimer, H. (1984): Natural Denitrification in the Subsoil. - Influence on Groundwater Quality and Assay Using a Simple Method for Determination of Nitrogen in Groundwater.- In: Vom Wasser 62, S. 25-37.
- Brackemann, H./ Bartels, H./ Höring, H./ Kühleis, C./ Rechenberg, J./ Teuchert, C./ Kraemer, A.R./ Hansen, W. (2001): Nachhaltige Wasserversorgung in Deutschland - Analyse und Vorschläge für eine zukunftsfähige Entwicklung.- In: Umweltbundesamt [Hrsg.], Berlin.
- Clement, T.P. (1997): RT3D - A modular computer code for simulating reactive multispecies transport in 3-dimensional groundwater aquifers.- Batella Pacific Northwest National Laboratory Research Report, PNNL-SA-28967, Richland, Washington.
- Doussan, C./ Ledoux, E./ Detay, M. (1998): River-Groundwater exchange, bank filtration, and groundwater quality: ammonium behavior.- In: J. Environ. Qual. 27, S. 1418-1427.
- Delta\_h Ingenieurgesellschaft mbH (2002): Simulation of processes in groundwater - Benutzerhandbuch.- In: Internet: <http://www.delta-h.de/index.php> [Stand 2009].
- DFG (1999): Geotechnologien - Das System Erde: Vom Prozessverständnis zum Erdmanagement, Senatskommission für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsforschung der DFG.- 2. Aufl., Potsdam.
- Diersch, H.-J.G. (2002): FEFLOW - Finite Element Subsurface Flow and Transport Simulation System - Reference Manual.- WASY SOFTWARE, WASY Institute for water resources planning and systems research, Potsdam.
- Eckert, P./ Irmscher, R. (2006): Over 130 years of experience with Riverbank Filtration in Düsseldorf, Germany.- In: Water SRT Aqua 55, S. 283-291.
- Engelen, G.B. (1981): A systems approach to groundwater quality - Methodological aspects.- In: Science of the total Environment 21, S. 1-15.
- Finkel, M./ Liedl, R./ Teutsch, G (2002): Modelling Reactive Transport of Organic Solutes in Groundwater with a Lagrangian Streamtube Approach.- In: DFG [Hrsg.]: Geochemical Processes – Conceptual Models for Reactive Transport in Soil and Groundwater.- Weinheim.
- Gao, H./ Butler, H./ Wheeler, H./Vesovic, V. (2001): Chemically reactive multicomponent transport simulation in soil and groundwater: 1. model development and evaluation.- In: Environ. Geol. 41, S. 274-279.

- Grambow, M. (2008): Wassermanagement - Integriertes Wasser-Ressourcenmanagement von der Theorie zur Umsetzung.- Wiesbaden.
- Haffner, Y./ Gramel, S. (2001): Modelling Strategies for Water Supply Companies to Deal with Nitrate Pollution.- In: JASS 4/3.
- Hansen, C. (2005): Entwicklung und Anwendung hydrogeochemischer Stoffflussmodelle zur Modellierung der Grund- und Rohwasserqualität in Gewinnungsanlagen - Fallbeispiel Fuhrberger Feld.- In: Clausthaler Geowissenschaften Bd. 4, Clausthal-Zellerfeld.
- Hansen, C./ van Berk, W. (2004): Retracing the development of raw water quality in water works applying reactive controlled material flux analyses.- In: Aqu. Sci. 66, S. 60-77.
- Harbaugh, A.W./ Banta, E.R./ Hill, M.C./ McDonald, M.G. (2000): MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey modular ground-water model - User guide to modularization concepts and the ground-water flow process.- In: U.S. Geological Survey open-file report 96-485. Reston, VA.
- Hill, M. C. (2006): The Practical Use of Simplicity in Developing Ground Water Models.- In: Ground Water 44/6, S. 775-781.
- Hiscock, K.M./ Grischek, T. (2002): Attenuation of groundwater pollution by bank filtration.- In: J. Hydrol. 266 (3-4), S. 139-284.
- Kenneth, L./ Kipp, Jr. (1997): Guide to the Revised Heat and Solute Transport Simulator: HST3D - Version 2.- In: U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 97-4157, Reston.
- Kobus, H./ De Haar, U. (1995): Perspektiven der Wasserforschung - Ergebnisse aus der 50. Sitzung der Kommission am 10. und 11. März 1994.- In: DFG [Hrsg.], Senatskommission für Wasserforschung: Mitteilung 14, Weinheim.
- Kolditz, O./ Zielke, W. (1996): ROCKFLOW - Benchmarks and examples in subsurface hydrology.- In: Technischer Bericht, Institut für Strömungsdynamik und Elektronisches Rechnen.- Univ. Hannover, Hannover.
- Kölle, W./ Werner, P./ Strebel, O./Böttcher, J. (1983): Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter.- In: Vom Wasser 61, S. 125-147.
- Leist, H.J./ Magoulas, G./ Thiem, H. (1993): Folgekosten der landwirtschaftlichen Bodennutzung für die Wasserversorgung.- In: Neue DELIWA-Zeitschrift 5, S. 204-213.
- Lin, H.C./ Richards, D.R./ Yeh, G.T./Cheng, J.R./Chang, H.P./Jones, N.L. (1996): FEMWATER: A Three-dimensional Finite Element Computer Model for Simulating Density Dependent Flow and Transport.- U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station Technical Report.
- Merkel, B./ Planer-Friedrich, B. (2008): Grundwasserchemie - Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme.- 2. Aufl., Berlin.
- Müller, T. (1999): Wörterbuch und Lexikon der Hydrogeologie.- Berlin.
- Mutschmann, J./ Stimmelmayer, F. (2007): Taschenbuch der Wasserversorgung.- 14. Aufl., Wiesbaden.

- Narasimhan, T.N./White, A.F./Tokunaga, T. (1986): Groundwater contamination from an inactive uranium mill tailing pile, 2. Application of a dynamic mixing model.- In: Water Resour. Res. 22, S. 1820-1834.
- Obermann, P. (1985): Die Belastung des Grundwassers aus der landwirtschaftlichen Nutzung nach heutigem Kenntnisstand.- In: Nieder, H./ Kuntze, H./ Heyns, K./ Obermann, P./ Kohlmeyer, M. [Hrsg.]: Nitrat im Grundwasser - Herkunft, Wirkung, Vermeidung.- Weinheim.
- Oreskes N. (2000): Why believe a computer? Models, measures and meaning in natural world.- In: Schneidermann J. S. [Hrsg.]: The Earth Around, S. 70-82.
- Parkhurst, D.L./ Kipp, K.L./ Engesgaard, P./ Charlton, S.R. (2004): Phast - A program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions.- U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A8.
- Parkhurst, D.L./ Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculation.- U.S. Geological Survey Water-Resource Investigations Report 99-4259.
- Parkhurst, D.L./ Thorstenson, D.C./ Plummer, L.N. (1980): PHREEQE - a computer program for geochemical reactions in ground water.- U.S. Geological Survey Water-Resource Investigations Report, S. 80-96.
- van Berk, W./ Hansen, C. (2006): Hydrogeochemische Stoffflussmodellierung - Leitfaden zur Modellierung der Beschaffenheitsentwicklung von Grund- und Rohwässern.- Berlin.
- van Berk, W. (2000): Hydrogeochemische Modellierung als Instrument zur Wirkungsanalyse hydrogeochemischer Prozesse.- In: Berichte aus den Geowissenschaften, Aachen.
- Walter, A. L./ Frind, E. O./ Blowes, D. W./ Ptacek, C. J./ Molson, J. W. (1994): Modeling of Multicomponent Reactive Transport in Groundwater: 1. Model Development and Evaluation.- In: Water Resour. Res. 30/11, S. 3137-3148.
- Wilde, S./ Van Straaten, L./ Thiem, H./ Fürstenberg, K./ Andersen, J. (2003): Das NICOMAT-Verfahren - ein interaktives Entscheidungshilfesystem „Flächenmanagement und Rohwasserqualität“- In: KA Abwasser Abfall 50/2, S. 195-201.
- Wolery, T.J. (1992): EQ3/6 - A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0).- UCRL - MA - 110662 Pt I Lawrence Livermore Natl. Lab.
- Xu, T./ Sonnenthal, E./ Spycher, N/ Pruess, K. (2004): TOUGHREACT User's guide: A simulation program for nonisothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geological media.- In: LBNL Report-55460, Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Yeh, G.T. (1992): EQMOD: A Chemical equilibrium Model of Complexation, Adsorption, Ion-Exchange, Precipitation/Dissolution, Oxidation/Reduction, and Acid-Base Reaction.- The Pennsylvania State Univ., PA 16802.

Yeh, G.T./ Tripathi, V.S. (1991): A model for simulating transport of reactive multispecies components: Model development and demonstration.- In: Water Resour. Res. 27/2, S. 3075-3094.

Zheng, C./ Wang, P.P. (1999): MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, documentation and user's guide.- Contact report SERDP-99-1, prepared for the U.S. Army Corps of Engineers, Washington D.C..

#### Richtlinien und Verordnungen

Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. - Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, Nr. L 327 vom 22.12.2000.

Trinkwasserverordnung 2001 Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001





## 2 Reaktiver Stofftransport

### 2.1 Thermodynamische Aspekte des Stofftransports

Bereits 1936 wurde durch Vernadskij (aus dem Russischen zitiert in Voigt 1990) erkannt, dass das unterirdische Wasser<sup>9</sup> mit den im aquatischen Geosystem enthaltenen lebenden Bestandteilen sowie Gas- und Feststoffphasen (Systemkomponenten) ein dynamisches System bildet. Auf Veränderungen einzelner oder aller Systemkomponenten reagiert das Gesamtsystem mit einer Modifikation der Beschaffenheitsmerkmale. Dabei wird nach Stuyfzand (1999) und Voigt (1990) die Beschaffenheitsentwicklung des unterirdischen Wassers maßgeblich durch den Transport von Stoffen mit dem Wasser im Raum und in der Zeit angetrieben. Durch den Austausch des unterirdischen Wassers im Grundwasserleiter erneuert sich kontinuierlich das Ungleichgewicht zwischen den Systemkomponenten als treibender „Motor“ für die geochemischen Prozesse. So erfordert beispielsweise die Modellierung der Grundwasserqualität das Verständnis über die Bewegung des Wassers als Transport-, Lösungs- und Reaktionsmedium im Untergrund (Fitts 2002, Stuyfzand 1999, Jacques et al. 1997, Voigt 1990).

Autoren wie Klotz & Rosenberg (2000), Appelo & Postma (1994), Sigg & Stumm (1994), Stumm & Morgan (1981) und Rau (1977) führen in diesem Zusammenhang das thermodynamische Gleichgewicht als eines der fundamentalsten Ordnungsprinzipien zur Charakterisierung der im natürlichen Grundwassersystem ablaufenden Prozesse hinsichtlich ihrer Art, Richtung<sup>10</sup> und Ausmaß an. Lewis et al. (1961) beschreiben den Gleichgewichtszustand als einen „state of rest“, bei dem das System in einem thermodynamisch stabilen Zustand verweilt. Jedes System, das noch kein Gleichgewicht eingestellt hat, verändert sich kontinuierlich in diese Richtung. Welche Prozesse, wie, in welchem Umfang und mit welcher Geschwindigkeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustands ablaufen, wird im Rahmen des Gleichgewichtskonzepts maßgeblich durch den Energietransfer beschrieben (Waite 1984). Im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht der energetische Systemzustand einem Minimum. Dahingegen unterscheiden sich Systeme, die noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht haben, durch einen Betrag vom Gleichgewichtswert. Angetrieben durch unterschiedliche energetische Zustände im Raum und in der Zeit versucht das System Energiepotentialunterschiede abzubauen und damit den thermodynamisch stabilsten Systemzustand einzustellen.

Natürliche Systeme können durch ihre chemische, thermische und mechanische Energie beschrieben werden. So wird beispielsweise in hydrogeochemischen Systemen durch die freie Energie (chemisches Potential<sup>11</sup>) festgelegt, ob und in welchem Umfang ein im Grundwasser gelöster Stoff mit anderen Stoffen reagiert oder im Raum umverteilt wird. Die freie Energie wird durch die Art des Stoffs und durch die Systemverhältnisse (Temperatur, Druck, Konzentration anderer Stoffe usw.) bestimmt. Mit der durch Gibbs eingeführten totalen freien Energie (Gibbssche Energie) wird die Summe aller freien Energien, die als Bestandteile des Systems vorliegen, beschrieben (Stumm & Morgan 1981, Guggenheim 1867, Lewis et al. 1961). Der Gleichgewichtszustand wird dabei durch Sigg & Stumm (1994) als Randbedingung definiert, dem das System zustrebt. Bei konstanten Druck- und Temperaturverhältnissen laufen die chemischen Reaktionen

---

<sup>9</sup> DIN 4049-3: 1994-10: Wasser in den Hohlräumen der Lithosphäre (Sicker- und Grundwasser)

<sup>10</sup> Die Richtung eines Prozesses oder einer Reaktion bezieht sich ausschließlich auf reversible Prozesse.

<sup>11</sup> Nomenklatur aus Sigg & Stumm (1994) übernommen.

ausschließlich in Richtung vermindelter freier Energie ab. Die zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts ablaufenden geochemischen Prozesse können je nach Reaktion und Systemverhältnissen schnell, langsam oder unendlich langsam verlaufen. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten sowie der Reaktionsmechanismus werden durch die Reaktionskinetik näher bestimmt.

Treibende Kraft für die Ausbildung geochemischer Prozesse im natürlichen Grundwassersystem ist die Bewegung des Wassers als Transportmittel durch den Grundwasserleiter (Stofftransport). Das Grundwasser strömt vom Ort hoher Energie zum Ort niedriger Energie. Bei konstanter Temperatur wirken drei Arten von Kräften auf das Wasser im Untergrund. Fetter (1994) beschreibt die Gravitation als offensichtlichste Kraft, welche das Wasser „nach unten zieht“. An jedem Punkt im aquatischen Geosystem wirkt das hydraulische Potential (Standrohrspiegelhöhe), das sich aus der Höhe des betrachteten Punkts über einer Bezugsebene (geodätische Höhe oder Lagehöhe), der kinetischen Energie und der Druckhöhe zusammensetzt. Die Druckhöhe resultiert aus dem wirkenden atmosphärischen Druck und dem Gewicht des überlagernden Grundwassers. Dabei wird in den betrachteten Porengrundwasserleitern die kinetische Energie des strömenden Wassers aufgrund sehr geringer Fließgeschwindigkeiten vernachlässigbar klein. An der Oberfläche des Feststoffgerüsts wirkt die molekulare Anziehungskraft<sup>12</sup>.

Durch die Grundwasserströmung wird Energie in Reibungsenergie umgesetzt. Die sich daraus ergebende Änderung des hydraulischen Potentials  $dh$  [m ü NN] entlang der Fließstrecke  $dl$  [m] wird als hydraulischer Gradient  $-dh \cdot dl^{-1}$  [-] ausgedrückt. Darcy formulierte 1856 (aus dem Französischen zitiert in Davis & DeWiest 1966) für laminare Strömungsverhältnisse<sup>13</sup> in seinem linearen Fließgesetz die Proportionalität zwischen dem Durchfluss  $Q$  [m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>] und dem hydraulischen Gradienten in Abhängigkeit vom Durchlässigkeitsbeiwert (Gl. 2.1). Durch den von Darcy eingeführten Durchlässigkeitsbeiwert oder  $k_f$ -Wert [m·s<sup>-1</sup>] werden Eigenschaften des Grundwasserleiters, wie die Größe, Verteilung und Verbindung von Hohlräumen<sup>14</sup> (hier Poren) und Reibung zwischen Fluid und Feststoffgerüst aber auch Eigenschaften des strömenden Wassers, wie Dichte, Viskosität und Temperatur berücksichtigt (Davis & Deviest 1966).

$$Q = -k_f \cdot A \cdot \frac{dh}{dl} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Falkenmark & Allard (1991) beschreiben den Transport von gelösten Stoffen im Grundwassersystem als einen durch Advektion und Diffusion gesteuerten Prozess. Die Diffusion ist ein physikalischer Prozess, der auf der thermischen Eigenbewegung von Teilchen beruht. Angetrieben durch die molekulare Diffusion kommt es zur gleichmäßigen Verteilung von Teilchen im Raum (Crank 1975). Die mathematische Beschreibung der Diffusion basiert auf der Hypothese, dass die Transferrate von diffundierenden Teilchen durch eine Querschnittsfläche senkrecht zum größten Konzentrationsgradienten<sup>15</sup> verläuft. So wird der diffusive Massenstrom<sup>16</sup> ( $j_{\text{diff}}$ )

<sup>12</sup> Im Kontakt zwischen Grundwasser und Gasphasen werden durch die molekulare Anziehungskraft Oberflächenspannungen erzeugt. Im Kontakt zwischen Grundwasser, Gas- und Feststoffphase kommt es zu Kapillareffekten.

<sup>13</sup> Beim laminaren Strömen bewegen sich die Flüssigkeitsteilchen parallel zueinander. Laminare Strömungsverhältnisse stellen sich bei kleinen Fließgeschwindigkeiten und entsprechend kleinen Reynolds-Zahlen ein (Matthess & Ubell 1983, Gersten 1974).

<sup>14</sup> DIN 4040-3: 1994-10: Hohlräume stehen als Sammelbegriff für Poren, Klüfte (Trennfugen) und Karsthohlräume innerhalb des Gesteinskörpers.

<sup>15</sup> Vereinfachend wird angenommen, dass der Unterschied des chemischen Potentials eines Stoffs auf einer definierten Strecke dem Konzentrationsgradienten entspricht.

<sup>16</sup> Der Massenstrom wird durch die Menge an gelösten Stoffen, die durch eine definierte Fläche senkrecht zur Fließrichtung, in einer bestimmten Zeit strömt, definiert.

[mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>] u.a. durch Rausch et al. (2005), Logan (2001), Holzbecher (1996) und Bear & Bachmat (1991) anhand des ersten Fickschen Gesetzes durch den molekularen (effektiven) Diffusionskoeffizienten  $D_m$  [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>] in Abhängigkeit von der Verteilung der Konzentration  $(\nabla c)^{17}$  im 3D Porenraum mathematisch beschrieben (Gl. 2.2).

$$j_{diff.} = -D_m \nabla c \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Während die Diffusion ein Prozess ist, bei dem sich die im strömenden Grundwasser gelösten Stoffe überwiegend im mikroskaligen Bereich (wenige mm bis cm) entlang von Konzentrationsgradienten bewegen, dient das Wasser bei der Advektion als Transportmittel für die darin gelösten Stoffe (Waite 1984). Der advective Massenstrom ( $j_{adv.}$ ) [mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>] ist abhängig von der Fließgeschwindigkeit  $\nabla v_f$  [m·s<sup>-1</sup>], der effektiven Porosität<sup>18</sup>  $n$  [-] und der Stoffkonzentration  $c$  [mol·m<sup>-3</sup>] im Grundwasser (verändert nach Rausch et al. 2005, Gl. 2.3).

$$j_{adv.} = \nabla v_f n c \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Rausch et al. (2005) und Fitts (2002) definieren die Advektion nicht nur als einen Transportvorgang, sondern auch als einen Prozess, bei dem die gelösten Stoffe im Grundwasserleiter räumlich verteilt werden. Die Ausbreitung der Wasserinhaltsstoffe erfolgt in einem idealisierten Grundwasserleiter im Rahmen des advektiven Stofftransports unter stationären und laminaren Strömungsbedingungen als ein, durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten induzierter Prozess. Hauptursache für diesen Effekt ist die Variation der Strömungsgeschwindigkeit im mikroskaligen Bereich. So kommt es innerhalb einer Pore zu einer parabolischen Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten u.a. aufgrund von molekularen Anziehungskräften zwischen wässriger Lösung und Feststoffgerüst. Während im Zentrum der Pore die höchste Strömungsgeschwindigkeit erreicht wird, ist diese am Rand der Pore sehr klein. Aber auch voneinander abweichende Porenradien und -geometrien bewirken entlang unterschiedlicher Fließwege durch den Porengrundwasserleiter eine Streuung der Strömungsgeschwindigkeit (Rausch et al. 2005, Drever 1997, Fetter 1994). Während in einem homogen aufgebauten Grundwasserleiter der dispersive Stofftransport auf den mikroskaligen Bereich beschränkt ist, kommt es in natürlichen Porengrundwasserleitern mit einer variierenden Korngrößenzusammensetzung zusätzlich zu einer makroskaligen Verteilung (dm bis m) der Stoffe beim Durchströmen von Bereichen unterschiedlicher Permeabilität.

Der durch die Dispersion induzierte Massenstrom  $j_{disp.}$  [mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>] wirkt v.a. entlang der Fließrichtung (longitudinal,  $j_L$ ) und untergeordnet senkrecht zur Fließrichtung (transversal,  $j_T$ ). Entsprechend Rausch et al. (2005) wird der dispersive Massenstrom zwar durch variierende Strömungsgeschwindigkeiten hervorgerufen, kann jedoch mit Hilfe des zweiten Fickschen Gesetzes näherungsweise bestimmt werden (verändert nach Rausch et al. 2005, Gl. 2.4 bis 2.6). Dabei entspricht  $D_L$  und  $D_T$  dem effektiven longitudinalen bzw. transversalen Dispersionskoeffizienten [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>] mit  $D_L \gg D_T$ . Der Konzentrationsgradient in Fließrichtung und senkrecht zur Fließrichtung wird durch die Terme  $\frac{\partial c}{\partial L}$  bzw.  $\frac{\partial c}{\partial T}$  beschrieben.

<sup>17</sup> Dreidimensionaler Raum  $\left( \text{Nablaoperator} : \nabla = \frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial}{\partial y}; \frac{\partial}{\partial z} \right)$

<sup>18</sup> DIN 4049-3: 1994-10: Die effektive Porosität (Hohlraumanteil) ist der Quotient aus dem Volumen der vom Grundwasser durchfließbaren Hohlräume eines Gesteinskörpers und dessen Gesamtvolumen.

$$j_{disp.} = j_L + j_T \quad (\text{Gl. 2.4})$$

$$j_L = -nD_L \frac{\partial c}{\partial L} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

$$j_T = -nD_T \frac{\partial c}{\partial T} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Zur Betrachtung des allgemeinen Falls der Strömung von Wasser in einem porösen Medium unter Berücksichtigung von orts- und zeitvariablen Strömungsgeschwindigkeiten reicht die Beschreibung durch die dynamische Grundgleichung von Darcy nicht aus (Dyck & Peschke 1983, Bear 1979, Richter & Lillich 1975). Erst durch die Einführung des Kontinuitätsgesetzes ist es möglich, komplexe Fragestellungen zur Grundwasserströmung zu untersuchen. In einem fiktiven Kontrollvolumen  $V$  strömt unter stationären Strömungsverhältnissen in der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung genau so viel Wasser hinein, wie aus ihm heraus strömt (Durchfluss  $Q$ ) (Abb. 2.1). Für ein inkompressibles Fluid bei konstantem Druck- und Temperatur kann damit das Kontinuitätsgesetz entsprechend der Gleichung 2.7 definiert werden.

$$\frac{\partial Q_x}{\partial x} + \frac{\partial Q_y}{\partial y} + \frac{\partial Q_z}{\partial z} = \Delta Q = 0 \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Durch Einsetzen des Darcy-Gesetzes in das Kontinuitätsgesetz ergibt sich die Laplacesche Gleichung für den stationären Fall (Gl. 2.8) (Mathess 1983, Bear 1979, Richter & Lillich 1975).

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \Delta^2 h = 0 \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Analog zum Grundwasserdurchfluss entspricht beim nicht reaktiven Stofftransport die Stoffmenge, welche advektiv, diffusiv und dispersiv in das Kontrollvolumen transportiert wird, der Menge, die aus diesem abtransportiert wird (Gl. 2.9).

$$-\nabla \cdot j_{adv.} + \nabla \cdot j_{diff.} + \nabla \cdot j_{disp.} = 0 \quad (\text{Gl. 2.9})$$

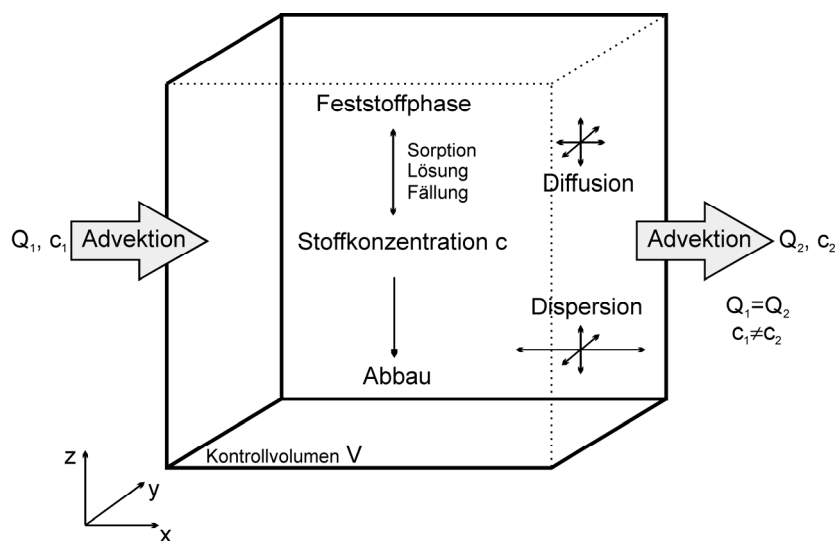


Abb. 2.1: Massenbilanzierung in einem repräsentativen Kontrollvolumen für den reaktiven Stofftransport im stationären Strömungsfeld unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen ( $Q$  - Durchfluss).

Für den Fall des reaktiven Stofftransports muss zusätzlich die Stoffmenge berücksichtigt werden, die im Kontrollvolumen akkumuliert, abgebaut und/oder gelöst wird (Abb. 2.1). Aus dieser Abhängigkeit kann die in der Gleichung 2.10 formulierte Transportgleichung abgeleitet werden.

$$S = \frac{\partial(cn)}{\partial t} = -\nabla \cdot j_{adv} + \nabla \cdot j_{diff} + \nabla \cdot j_{disp} + \sigma n \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Dabei ist  $S$  die Massenspeicherung im Kontrollvolumen pro Zeiteinheit [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ]. Durch den Quell- und Senkenterm  $\sigma$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ] wird die Akkumulation und/oder Freisetzung von Stoffen durch Sorption, Fällung, Entgasung oder Lösung und der Abbau berücksichtigt (Rausch et al. 2005).

Gleichungen wie die des reaktiven Stofftransports (Gl. 2.10) werden durch mathematische Modelle gelöst. Dabei können zwei grundlegende Ansätze unterschieden werden. Analytische Modelle bieten für relativ einfache Strömungs- oder Transportprozesse eine schnelle und exakte Lösung. Dieser Lösungsansatz ist auf stark vereinfachende Annahmen angewiesen und somit in seiner Anwendung begrenzt. Demgegenüber eignen sich numerische Modelle zur Bearbeitung komplexer natürlicher Systeme, da sie weniger Systemvereinfachungen benötigen (Rausch et al. 2005, Fetter 1994). Der numerische Lösungsansatz basiert auf einer Transformation der zugrunde liegenden integralen und differentialen Funktionen in die algebraische Form (Kniazhev 2004, Kolditz 2002, Martin & McCutcheon 1999). Durch die Überführung in ein lineares Gleichungssystem wird eine Approximation der exakten Lösung erzeugt. Die mittels numerischer Modelle generierten Ergebnisse stellen somit Näherungswerte dar (Ferziger & Peric 2002, Fetter 1994).

Zur numerischen Beschreibung der Grundwasserströmung können unterschiedliche Darstellungsmethoden genutzt werden. Bei der Bearbeitung von wasserwirtschaftlich relevanten Fragestellungen werden überwiegend numerische Modelle, basierend auf der Eulerschen Betrachtungsweise, eingesetzt. Diese Modelle berechnen die Eigenschaften des strömenden Grundwassers an vorgegebenen Punkten innerhalb des Strömungsfelds. Anders als bei der Lagrange-schen Betrachtungsweise interessiert hierbei nicht das Einzelschicksal der Wasserteilchen, sondern lediglich die Attribute ständig wechselnder Wasserteilchen, die an einem definierten Punkt vorbeiströmen (Gersten 1974).

Die numerische Lösung des Stofftransports setzt eine Diskretisierung des Modells in Elemente oder Zellen voraus. Die Elemente werden in Abhängigkeit vom genutzten Verfahren (z.B. Finite Volumen Methode FVM, Finite Differenzen Methode FDM, Finite Element Methode FEM) charakterisiert (Rausch et al. 2005, Holzbecher 1996, Busch & Luckner 1974, Gersten 1974). Jedes Element entspricht einem homogen aufgebauten und vollständig durchmischten Kontinuum. Die Eckpunkte oder das Zentrum der Elemente bilden die Knoten, an denen die Grundwasser-eigenschaften berechnet werden (Rausch et al. 2005).

## 2.2 „Stream Tube Model“ (STM)

Die für die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers relevanten geohydraulischen Prozesse können durch eine Vereinfachung der Grundwasserströmung mit Hilfe von Stromröhren („stream tubes“) als Funktion der Fließzeit und Fließstrecke durch den dreidimensionalen (3D) Grundwasserraum abgebildet werden. Dabei werden der Stofftransport, die geochemischen Prozesse und die Änderung des Stoffvorrats im „Stream Tube Model“ (STM) entlang eindimensionaler (1D) Stromröhren berechnet (Böttcher et al. 1989). Für die Modellierung der im STM ablaufenden Prozesse wird das Programm PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999) genutzt.

Die Grundwasserströmung durch ein poröses Medium kann für den stationären Fall anhand von Stromröhren beschrieben werden. Dabei werden die Stromröhren durch ortsfeste und geschlossene Raumkurven gebildet, die tangential zu den örtlichen Geschwindigkeitsvektoren entlang der Stromlinien verlaufen (Gersten 1974). Eine Stromröhre wird von mindestens drei Stromlinien, welche die Eckpunkte einer vom Grundwasser durchströmten Querschnittsfläche begrenzen, aufgebaut. Beginnend an der Grundwasseroberfläche wird jede Stromröhre so definiert, dass diese eine diskrete Fläche repräsentiert. So kann zur Modellierung eines Grundwassergewinnungsgebiets jede innerhalb des Einzugsgebiets definierte Fläche durch eine Stromröhre beschrieben werden. Entsprechend der im Grundwasserleiter vorherrschenden geohydraulischen Verhältnisse strömt das unter diesen Flächen neu gebildete Wasser innerhalb der Stromröhren in einer definierten Fließzeit und entlang einer durch die Grundwasserströmung vorgegebenen Fließstrecke durch den 3D Grundwasserraum (Abb. 2.2).

Zur Parametrisierung der Stromröhren hinsichtlich der Fließzeit und Fließstrecke im 3D Grundwasserraum wird im Vorfeld der Modellentwicklung eine isochemische Simulation der Grundwasserströmungsverhältnisse mit dem geohydraulischen Modellierungsprogramm SPRING<sup>®</sup> (delta\_h 2002) durchgeführt<sup>19</sup>. Die Grundwasserströmung in der ungesättigten und gesättigten Zone sowie die Wechselwirkungen zwischen dem Grundwassersystem und den in-

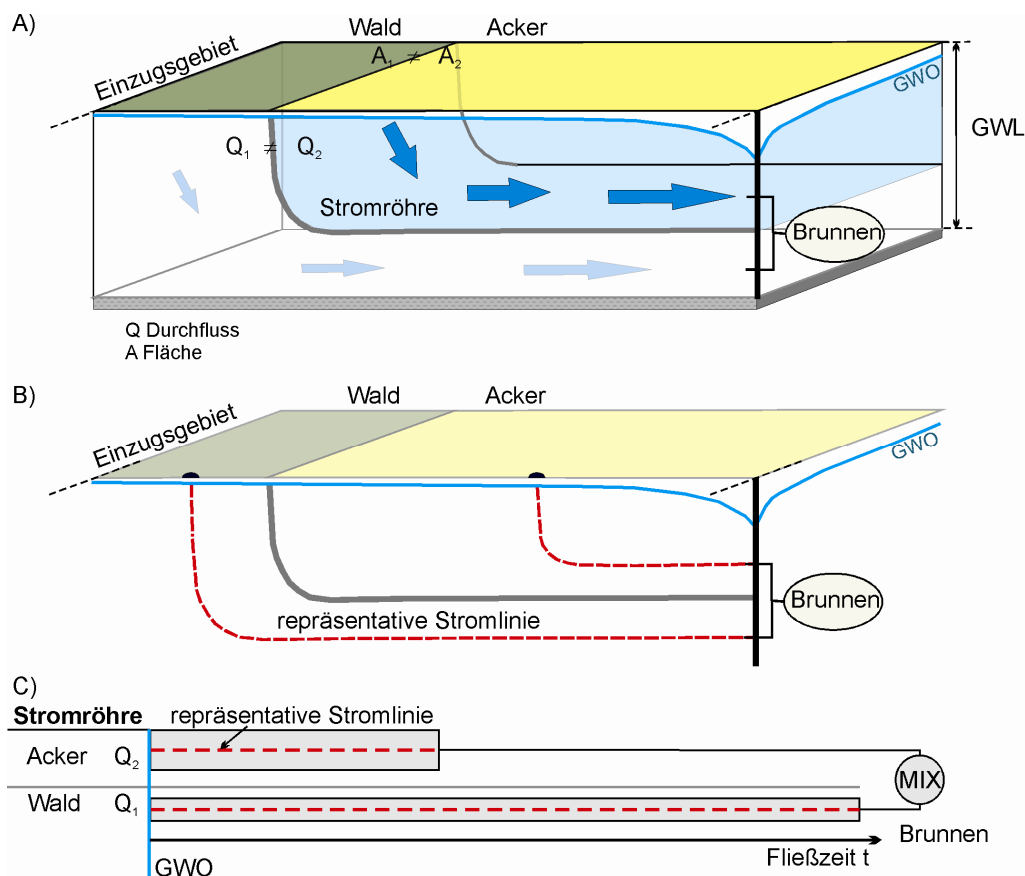


Abb. 2.2: A: Abstraktion der 3D Grundwasserströmung innerhalb des Einzugsgebiets eines Förderbrunnens durch Stromröhren (GWL - Grundwasserleiter; GWO - Grundwasseroberfläche). B: Definition der repräsentativen Stromlinie für jede Stromröhre. C: Überführung der Stromröhre in ein STM anhand der Fließzeit (MIX - Mischung).

<sup>19</sup> Die in dieser Arbeit vorgestellten Grundwasserströmungsmodellierungen mit SPRING<sup>®</sup> sind durch das Ingenieurbüro delta-h GmbH durchgeführt worden.

und exfiltrierenden Oberflächengewässern werden durch SPRING<sup>®</sup> für den 2D und 3D Raum berechnet. Auf der Grundlage dieser Berechnung wird das Einzugsgebiet in Teilflächen untergliedert. Dabei hängen die Kriterien, anhand derer das Einzugsgebiet räumlich diskretisiert wird, stark von den flächenspezifischen Eigenschaften ab: Einzugsgebietsgröße, Landnutzung und Grundwasserneubildungsrate. Ausgehend von den hierbei definierten Flächen werden durch die berechneten Strömungsverhältnisse die Stromröhren definiert. Jeder Stromröhre werden ein flächenbezogener Durchfluss und eine repräsentative Stromlinie mit einer mittleren Fließzeit und einer Fließstrecke durch den 3D Grundwasserraum zugeordnet.

Das Grundwasser strömt in den Stromröhren und entlang der für stationäre Verhältnisse berechneten Stromlinien durch den Grundwasserleiter. Durch die Lage der Stromröhren im 3D Grundwasserraum werden Dispersionseffekte (makroskalig), die beim Umströmen von Tonlinsen oder Durchströmen von Sedimentschichten mit unterschiedlicher Permeabilität verursacht werden, in dem STM berücksichtigt (Finkel et al. 2002). Die mikroskalige Verteilung von Stoffen entlang der Fließstrecke wird als advektiv-dispersiver Stofftransport innerhalb der Stromröhren berechnet. Der diffusive und dispersive Stofftransport senkrecht zur Fließrichtung wird im STM als vernachlässigbar klein angenommen. Für die im Rahmen des InnoNet Projekts betrachteten aquatischen Geosysteme wird zur Untersuchung der hydrogeochemischen Prozesse zunächst von einem „Piston Flow“-Ansatz<sup>20</sup> des Stofftransports ausgegangen.

Das Grundwasser reagiert entlang einer durch die Grundwasserströmung vorgegebenen Fließzeit und -strecke mit dem Feststoffgerüst des Grundwasserleiters. Dabei wird die Verteilung der Feststoffphasen innerhalb der Stromröhre durch die Lage dieser im geochemisch-mineralogisch heterogen aufgebauten 3D Grundwasserraum vorgegeben. So können in jeder Stromröhre Abschnitte voneinander abweichender Zusammensetzung unterschieden werden. Während die geochemisch-mineralogische Zusammensetzung zwischen den Abschnitten variiert, ist die Stromröhre innerhalb eines Abschnitts homogen aufgebaut. In diesen Abschnitten, den Reaktionsräumen oder Zellen, laufen die geochemischen Prozesse ab.

Am Ende jeder Stromröhre tritt das Grundwasser in den Brunnen über. Durch die Mischung der unterschiedlichen Grundwässer aus den Stromröhren im Brunnen wird das Rohwasser gebildet. Dabei entspricht das Mischungsverhältnis zwischen den einzelnen Grundwässern dem Anteil des Durchflusses durch die Stromröhre pro Zeiteinheit (Abb. 2.2).

### 2.2.1 Räumliche Diskretisierung

Bei der Entwicklung eines „Stream Tube Model“ bildet die räumliche Diskretisierung des Grundwassereinzugsgebiets in Teilflächen die Voraussetzung für eine Untergliederung der Grundwasserströmung in Stromröhren. So beeinflusst die Lage und Größe der Teilflächen im Einzugsgebiet die Verteilung der Stromröhren im 3D Grundwasserraum. Die geographische Position innerhalb des Einzugsgebiets und die Geometrie der Teilflächen sind dabei aufgrund unterschiedlicher Landnutzungsformen v.a. beim Stoffeintrag von großer Bedeutung. Aber auch Unterschiede in der Grundwasserneubildungsrate können durch die räumliche Diskretisierung in dem Modell berücksichtigt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Diskretisierungsansätze in ihren Vor- und Nachteilen sowie Anwendungsbereichen diskutiert. So ermöglicht die Nutzung von Fließzeitzonen die geohydraulische Diskretisierung des Einzugsgebiets in Flächen gleicher Fließzeit (Wilde et al. 2003).

<sup>20</sup> Mit dem „Piston Flow“-Ansatz wird der rein advective Stofftransport berechnet.

Ein zweiter Ansatz zur räumlichen Diskretisierung basiert auf der Unterscheidung von Einzelflächen anhand von Attributen wie der Landnutzung oder Grundwasserneubildungsrate.

#### Unterteilung in Fließzeitzone (FZZ)

Die in Kübeck et al. (2009) beschriebene räumliche Diskretisierung erfolgt auf der Grundlage von Fließzeitzone (FZZ). Die Fließzeit ist durch die Zeit definiert, die ein Wasserteilchen vom Ort der Grundwasserneubildung bis zum Förderbrunnen benötigt. Im Umkehrschluss können unter stationären Strömungsverhältnissen anhand der Fließzeit Punkte bestimmt werden, auf denen sich ein Grundwasserteilchen neu bildet, das innerhalb einer vorgegebenen Zeit zum Förderbrunnen strömt. Wird für diese Fließzeit keine diskrete Zeit, sondern eine Zeitspanne definiert, so kann dadurch eine Fläche (Fließzeitzone) innerhalb des Einzugsgebiets bestimmt werden.

Die räumliche Untergliederung des Einzugsgebiets in FZZ wird im Rahmen des InnoNet Projekts basierend auf einer geohydraulischen Modellierung mit dem Programm SPRING® (delta\_h 2002) durchgeführt. Unter Nutzung eines inversen Modellierungsansatzes können die Strömungsverhältnisse im gesättigten Grundwasserleiter durch Stromlinien abgebildet werden. Ausgehend vom Förderbrunnen wird jede Stromlinie durch die Fließzeit beschrieben, die das Wasserteilchen vom Förderbrunnen und entlang der Stromlinie bis zu einem bestimmten Punkt im Einzugsgebiet benötigt. Wie die Abbildung 2.3 zeigt, können Punkte gleicher Fließzeit miteinander verbunden werden und umgrenzen so die Fläche einer FZZ.

Durch die Unterteilung in FZZ können auch bei großflächigen Einzugsgebieten Teilflächen mit einer geringen Spannbreite der Fließzeit definiert werden. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da innerhalb der FZZ der Stoffeintrag als gemittelter Wert angegeben wird. Je größer die Fließzeitspannbreite in einer FZZ ist, desto größer wird auch die zeitliche Spannbreite des Stoffeintrags, die die FZZ repräsentiert. Innerhalb einer FZZ wird die Dynamik des Stoffeintrags in

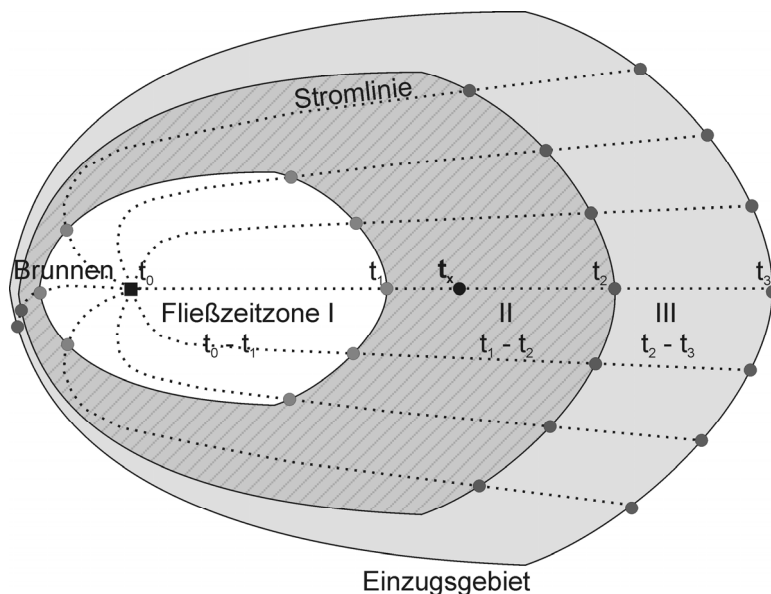


Abb. 2.3: Schematische Stromliniendarstellung eines Grundwassereinzugsgebiets mit der Unterteilung in drei Fließzeitzone I, II, III. Für die Fließzeitzone II ist die repräsentative Fließzeit ( $t_x$ ) markiert.



der Zeit durch die Bildung eines Mittelwerts wiedergegeben. So wird den Flächen, die eine große Fließzeitspannbreite umfassen, ein entsprechend dieser Spannbreite berechneter Mittelwert des Stoffeintrags zugeordnet.

Die Nutzung von FZZ ist auf Einzugsgebiete mit einer relativ homogenen Landnutzung und Grundwasserneubildungsrate limitiert. FZZ, die Gebiete unterschiedlicher Nutzungsarten umfassen, können den räumlich diskreten Stoffeintrag nicht hinreichend genau wiedergeben. So werden beispielsweise landwirtschaftliche Maßnahmen wie die Verminderung des Nitratreintrags im Modell durch die Anpassung des mittleren Stoffeintrags innerhalb der betrachteten FZZ integriert. Umfasst die FZZ zusätzlich Gebiete unterschiedlicher Grundwasserneubildungsraten (z.B. eine erhöhte Grundwasserneubildung unter infiltrierenden Oberflächengewässern), kann dies ohne flächenbezogene Umrechnung auf die Grundwasserneubildungsanteile zu einer Über- oder Unterschätzung des Stoffeintrags in der Modellierung führen.

#### Unterteilung in Einzelflächen

Anstelle von FZZ können zur räumlichen Diskretisierung des Einzugsgebiets auch Einzelflächen genutzt werden. Bei diesem Diskretisierungsansatz kann das Unterteilungskriterium stark variieren und ist meist an die Aufgabenstellung gebunden. So können z.B. Einzelflächen entsprechend ihrer Landnutzung, geographischen Lage oder Grundwasserneubildungsrate unterschieden werden. Eine Kombination von Einzelkriterien ist ebenfalls möglich. Durch diese Vorgehensweise können:

- unter infiltrierenden Oberflächengewässern eine bezogen auf das gesamte Einzugsgebiet höhere Grundwasserneubildungsrate in dem STM berücksichtigt werden,
- Einzelflächen auf denen Maßnahmen geplant werden, separat dargestellt und
- Flächen, die sich in ihrer Grundwasserneubildungsrate oder dem Stoffeintrag (Landnutzungsart) stark unterscheiden, voneinander getrennt betrachtet werden.

Anders als bei der Unterteilung in FZZ repräsentieren der Stoffeintrag und/oder die Grundwasserneubildungsrate innerhalb der definierten Einzelflächen keinen Durchschnittswert unterschiedlicher Flächennutzungsarten. Maßnahmen v.a. im landwirtschaftlichen Bereich können somit im STM besser abgebildet und in ihrer Effektivität beurteilt werden. Diese Vorgehensweise ist jedoch auf kleinräumige Einzugsgebiete beschränkt, da die Diskretisierung in Einzelflächen eine sehr feine räumliche Auflösung erfordert. Je besser das Einzugsgebiet räumlich diskretisiert wird, desto komplexer wird das Modell. Mit der Modellkomplexität erhöhen sich jedoch auch der Rechenaufwand und damit die Rechenzeit des reaktiven Stofftransportmodells.

Dahingegen muss bei einer geringeren Auflösung v.a. bei großflächigen Einzugsgebieten zusätzlich das Kriterium Fließzeit berücksichtigt werden. Der sich daraus ergebende Diskretisierungsansatz ist eine Mischform aus beiden Ansätzen.

Die Kombination beider Diskretisierungsansätze lässt zwei Vorgehensweisen offen. Einerseits können innerhalb der FZZ Einzelflächen von wasserwirtschaftlichem Interesse, abweichender Landnutzung oder Grundwasserneubildungsrate unterschieden werden. Die von solchen Einzelflächen ausgehenden Stromröhren werden trotz variierender Stoffeinträge und/oder Grundwasserneubildungsraten durch die für die FZZ ermittelte repräsentative Fließzeit und Fließstrecke durch den 3D Grundwasserraum definiert. Einzelflächen mit dem Unterteilungskriterium Fließ-

zeit andererseits werden jeweils durch die flächenspezifischen Eigenschaften, einschließlich der Fließzeit und Fließstrecke charakterisiert.

### 2.2.2 Bestimmung der repräsentativen Stromlinie (Fließzeit und Fließstrecke)

Das Grundwasser strömt innerhalb der Stromröhren parallel zu den Stromlinien auf den Förderbrunnen zu. Da eine Stromröhre eine Vielzahl von einzelnen Stromlinien bündelt, wird für jede Stromröhre eine repräsentative Stromlinie mit einer mittleren Fließzeit und -strecke durch den 3D Grundwasserraum bestimmt (Abb. 2.4).

#### Repräsentative Fließzeit

Die repräsentative Fließzeit jeder Stromröhre wird durch eine isochemische Berechnung des advektiv-dispersiven Stofftransports mit dem Programm SPRING® für mittlere stationäre Strömungsverhältnisse berechnet. Dabei wird auf die im Einzugsgebiet betrachteten FZZ oder Einzelflächen ein idealer Tracer zum Zeitpunkt null auf der Grundwasseroberfläche aufgebracht. Im Modellförderbrunnen wird der Tracerdurchbruch in der Zeit beobachtet. Die repräsentative Fließzeit entspricht dem Zeitpunkt, zu dem 50 % der Tracerkonzentration im Brunnen erreicht wird. In Abhängigkeit vom räumlichen Diskretisierungsansatz kann damit für die FZZ oder Einzelflächen eine repräsentative Fließzeit bestimmt werden.

#### Repräsentative Fließstrecke durch den dreidimensionalen Grundwasserraum

In einem hinsichtlich der geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung inhomogen aufgebauten Grundwasserleiter ist neben der Fließzeit auch die Fließstrecke durch den 3D Grundwasserraum von Bedeutung für die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit. Das Grundwasser reagiert mit den im Feststoffgerüst enthaltenen reaktiven Phasen. Im natürlichen Grundwasserleiter können entlang der Fließstrecke Abschnitte unterschiedlicher geochemisch-mineralogischer Zusammensetzung auftreten. Jeder Abschnitt entspricht einem homogen aufgebauten Reaktions-

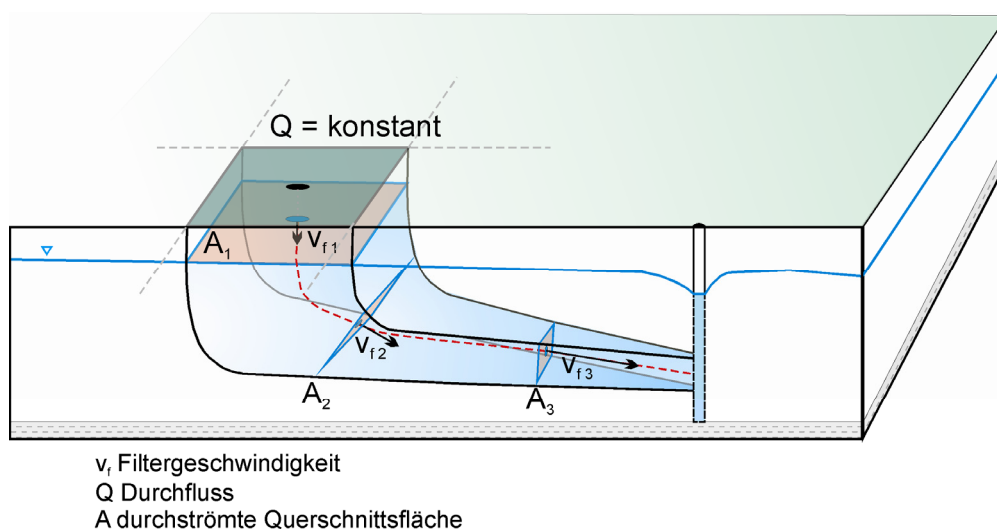


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Grundwasserströmung anhand einer Stromröhre im „Stream Tube Model“. Innerhalb der Stromröhre ist der Durchfluss konstant, während die durchströmte Querschnittsfläche und die Filtergeschwindigkeit variieren.

raum, in dem die wässrige Lösung mit dem Feststoffgerüst wechselwirkt.

Durch die Diskretisierung der Stromröhre in Zellen können im STM Reaktionsräume unterschiedlicher geochemisch-mineralogischer Zusammensetzung abgebildet werden. Ein Reaktionsraum kann in Abhängigkeit von der Fließstrecke und -zeit, die zum Durchströmen benötigt wird, durch ein oder mehrere Zellen aufgebaut werden. Im thermodynamischen Gleichgewichtssystem stellt sich innerhalb der mittleren Aufenthaltszeit des Grundwassers in jeder Zellen das Gleichgewicht zwischen der wässrigen Lösung und dem primären und sekundären Feststoffphasenvorrat entsprechend der in dem verwendeten Datensatz WATEQ4F enthaltenen thermodynamischen Konstanten ein („local equilibrium assumption“ Kap. 4). Zeitabhängige Abbaureaktionen, wie die mikrobiell katalysierte Umsetzung von organisch gebundenem Kohlenstoff (gelöst und/oder feststoffgebunden), werden in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit in den Zellen des STM realisiert (Kap. 4). Unter Einhaltung der Stoffmassen- und Ladungsbilanz werden in jeder Zelle die im Grundwasser gelösten Stoffe auf die (mobile) wässrige Lösung und einen räumlich fixierten, feststoffgebunden Anteil verteilt. Angetrieben durch den in Fließrichtung orientierten Wasseraustausch zwischen den Zellen kommt es so zu einer räumlichen und zeitlichen Entwicklung der Stoffkonzentrationen im strömenden Grundwasser und der Stoffgehalte im Feststoffgerüst.

Für die räumliche Diskretisierung der Stromröhren in Zellen kann in Abhängigkeit von den Systemverhältnissen die Fließstrecke oder die Fließzeit entlang der repräsentativen Stromlinie als Diskretisierungskriterium genutzt werden. Die Definition einer Zelle durch eine diskrete Fließstrecke ist für die Modellierung eines gespannten Grundwasserleiters valide, kann jedoch für die Berechnung von ungespannten Grundwassersystemen, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden, nicht genutzt werden. Stromröhren, die aus Zellen gleicher Fließstrecke aufgebaut werden, setzen eine konstante Filtergeschwindigkeit voraus. Im ungespannten Grundwassersystem ändert sich jedoch die Filtergeschwindigkeit in Abhängigkeit vom hydraulischen Gradienten v.a. im Absenkungstrichter um den Förderbrunnen. Durch das Kontinuitätsgesetz wird der Durchfluss  $Q$  [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ] durch die Stromröhren als konstant definiert, während die durchströmte Querschnittsfläche  $A$  [ $\text{m}^2$ ] senkrecht zur Fließrichtung proportional zu der, entlang der Fließstrecke und innerhalb des Absenkungstrichters ansteigenden Filtergeschwindigkeit  $v_f$  [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ] abnimmt (Gl. 2.11, Abb. 2.4). Die sich aus dieser Abhängigkeit ergebende Änderung der Querschnittsfläche kann in einer durch die Fließstrecke gleichmäßig diskretisierten Stromröhre nicht wiedergegeben werden.

$$Q = A \cdot v_f \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Wird die Stromröhre in Bereiche gleicher Fließzeit untergliedert, so kann den Zellen anstelle einer diskreten Länge ein konstantes Poren- oder Wasservolumen zugeordnet werden. Während das Porenvolumen innerhalb der Zellen einer Stromröhre konstant ist, kann sich das durchströmte Feststoffvolumen entsprechend der effektiven Porosität im Grundwasserleiter verändern. Das Zellvolumen setzt sich aus dem Feststoffvolumen und damit einem Feststoffphasenvorrat sowie dem mit Wasser erfüllten Porenvolumen zusammen. Mit jedem Zeitschritt wird das Wasservolumen in einer Zelle in die in Strömungsrichtung nachfolgende Zelle transportiert. Innerhalb einer Stromröhre und für alle Stromröhren ist der Zeitschritt konstant, der für die Verlagerung eines Wasservolumens benötigt wird. Entspricht die Fließzeit jeder Stromröhre eines Einzugsgebiets einem ganzen Vielfachen dieses Zeitschritts, können die Stromröhren zeitlich synchron getaktet und zu einem System zusammengefasst werden.

In einem geschichteten Grundwasserleiter, wie er schematisiert in der Abbildung 2.5 zu sehen ist, strömt das Grundwasser innerhalb der Stromröhren durch Bereiche unterschiedlicher geochemisch-mineralogischer Zusammensetzung. Entlang der repräsentativen Stromlinie im 3D Strömungsmodell wird mit Hilfe der Fließzeit der Übergang zwischen diesen Bereichen bestimmt und in das STM übertragen. So dient die Fließzeit als verbindende Größe zwischen dem Strömungsmodell und dem STM.

Aus modelltechnischen<sup>21</sup> Gründen wird im InnoNet Projekt für großflächige Grundwasserleiter mit einer im Vergleich dazu geringen Grundwassermächtigkeit die Grundwasserströmung für den 2D Fall berechnet. Für diese Einzugsgebiete wird im Vorfeld der Modellentwicklung mit Hilfe des im Folgenden beschriebenen Algorithmus die Fließstrecke der Stromröhre im 3D Grundwasserraum ermittelt. Dazu wird die Lagehöhe (geodätische Höhe) der repräsentativen Stromlinie bestimmt und auf die betrachtete Stromröhre übertragen.

Die Lagehöhe  $z$  [m ü NN] der repräsentativen Stromlinie im 3D Grundwasserraum wird aus der in der Gleichung 2.11 definierten Abhängigkeit zwischen der Querschnittsfläche und der Filtergeschwindigkeit abgeleitet. Für diese Berechnung dienen die durchströmten Querschnittsflächen, die durch die mittlere Grundwassermächtigkeit  $m$  [m] entlang jeweils einer Grundwasserhöhengleiche im Einzugsgebiet aufgespannt werden, als Bezugsflächen (Gl. 2.12).

$$A = m \cdot L \quad (\text{Gl. 2.12})$$

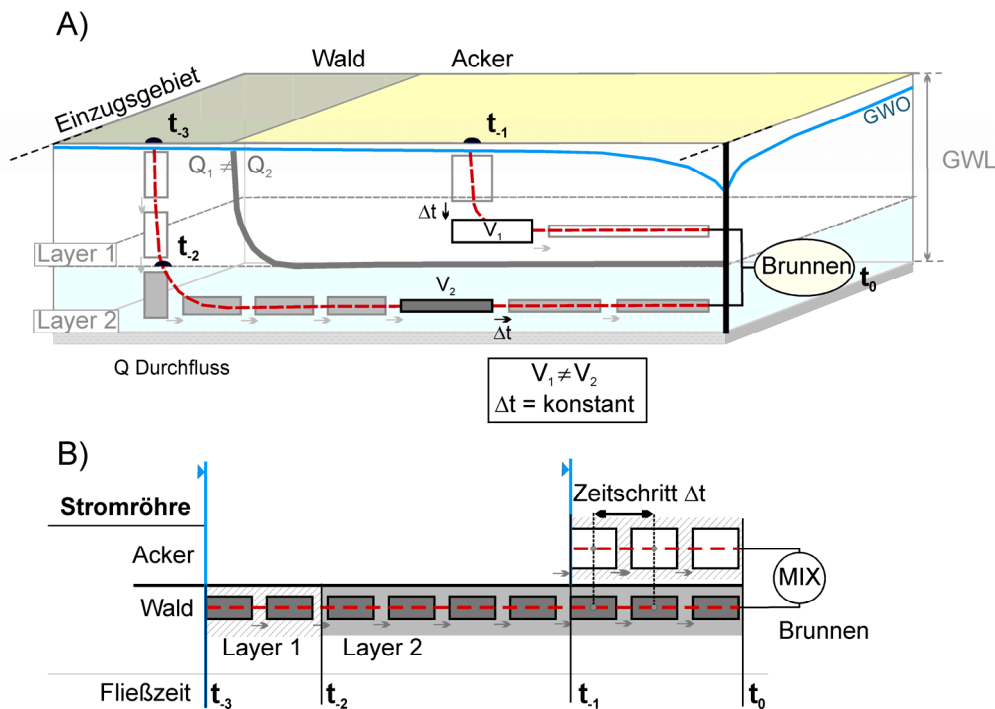


Abb. 2.5: A) Schematische Darstellung des reaktiven Stofftransports im 3D Grundwasserleiter mit zwei geologischen Schichten (Layer). B) Abstraktion der Grundwasserströmung durch 1D Stromröhren. Die Zellen einer Stromröhre besitzen ein konstantes (wassererfülltes) Porenvolumen ( $V_1$ ,  $V_2$ ) ( $t$  - Zeitpunkt).

<sup>21</sup> Die Genauigkeit der numerischen Lösung hängt maßgeblich von den Eigenschaften des Gitters ab. So können langgestreckte Kontrollvolumina zu einer Instabilität der Lösungsmethode führen (Kniazeev 2004).

Dabei entspricht  $L$  [m] der Länge der Grundwasserhöhengleiche im Einzugsgebiet. Die Gleichung 2.12 berechnet die durchströmte Querschnittsfläche für gespannte Verhältnisse. In ungespannten Grundwassersystemen weisen die Stromlinien insbesondere im oberflächennahen Bereich des Grundwasserleiters eine Krümmung in  $z$ -Richtung auf. So wird im ungespannten Grundwasserleiter eine relativ zur Grundwassermächtigkeit größere Querschnittsfläche durchströmt. Da der Verlauf der Querschnittsfläche in  $z$ -Richtung jedoch nicht bekannt ist, wird die Grundwassermächtigkeit als Näherungswert zur Berechnung der Querschnittsfläche genutzt.

Durch Umstellen der Gleichung 2.12 und Einsetzen in die Gleichung 2.11 wird die Länge der Grundwasserhöhengleiche und damit der durchströmten Querschnittsfläche  $L$  [m] in der Gleichung 2.13 berechnet.

$$L = \frac{Q}{m \cdot v_f} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Jede repräsentative Stromlinie einer Stromröhre wird durch eine mittlere Fließzeit charakterisiert. Die Fließzeit  $t = 0$  bestimmt dabei den Zeitpunkt, zu dem sich ein Wasserteilchen an der Grundwasseroberfläche und damit am Startpunkt der repräsentativen Stromlinie neu bildet. In diesem Punkt entspricht die Lagehöhe der Stromlinie der Grundwasserspiegellhöhe  $h$  [m ü NN]. Der Startpunkt der Stromlinie liegt in der durchströmten Querschnittsfläche, die sich aus der Länge der Grundwasserhöhengleiche und der Grundwassermächtigkeit ableitet. Mit Hilfe der geohydraulischen Modellierung kann dieser Fläche und damit dem Startpunkt eine mittlere Filtergeschwindigkeit  $v_{f0}$  und ein Durchfluss  $Q_0$  zugeordnet werden (Abb. 2.6).

Das neu gebildete Wasserteilchen strömt entlang der repräsentativen Stromlinie und innerhalb der Stromröhre auf den Förderbrunnen zu. Bezogen auf den gesamten Grundwasserraum ändern sich entlang der Fließstrecke nicht nur die durchströmte Querschnittsfläche und die Filtergeschwindigkeit sondern auch der Durchfluss. Grund hierfür ist die Grundwasserneubildung unter Landflächen und in- oder exfiltrierenden Oberflächengewässern. Innerhalb der betrachteten

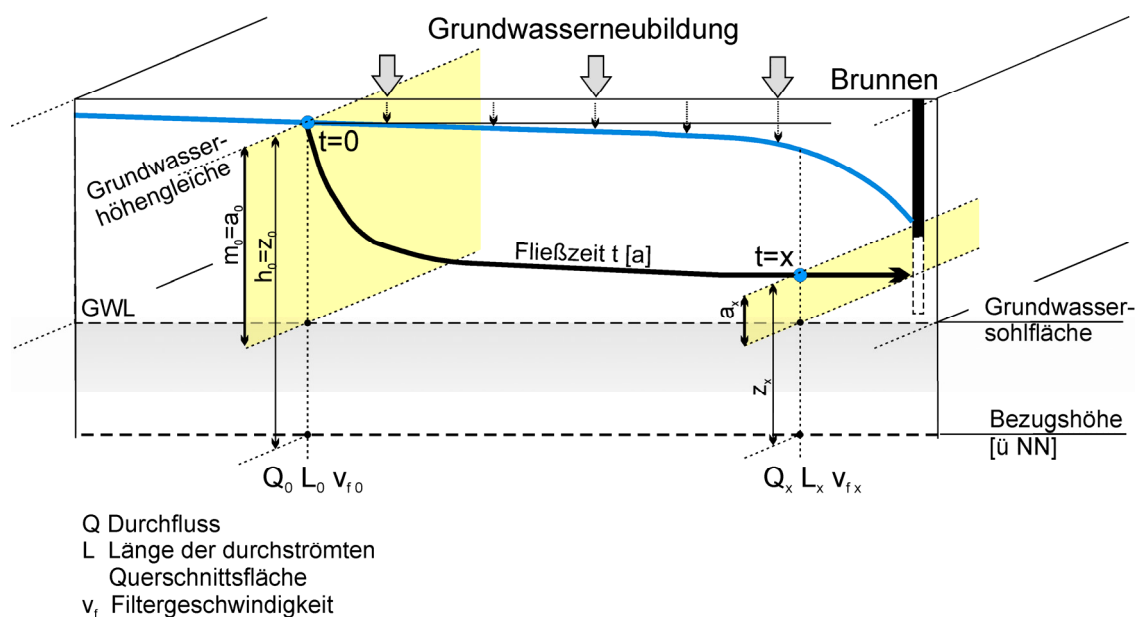


Abb. 2.6: Schematische Darstellung zur Berechnung der Lagehöhe einer Stromröhre im 3D Grundwasserleiter ( $m$  - Grundwassermächtigkeit;  $z$  - Lagehöhe;  $a$  - Lagehöhe bezogen auf Sohlfläche;  $t$  - Zeitpunkt).

Stromröhre bleibt der Durchfluss jedoch konstant, so dass sich in Abhängigkeit von der Fließzeit  $t$  lediglich die Querschnittsfläche  $A(t)$  der Stromröhre und die Filtergeschwindigkeit  $v_f(t)$  ändern. Aus dieser Abhängigkeit kann nun, durch Umstellen der Gleichung 2.13, die Änderung der durchströmten Querschnittsfläche in  $z$ -Richtung  $a$  [m] mit Hilfe der Gleichung 2.14 berechnet werden. Die Lagehöhe  $z(t)$  wird aus  $a(t)$ , welches sich auf die Sohlfläche des Grundwasserleiters bezieht, durch Umrechnung in m ü NN bestimmt.

$$z(t) \rightarrow a(t) = \frac{Q_0}{L(t) \cdot v_f(t)} \quad \text{für } t=0 \text{ entspricht } a_0 = m_0; \quad z_0 = h_0 \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Diese Betrachtungsweise gilt, sofern der Grundwasserleiter aus einer geohydraulisch homogenen Schicht aufgebaut ist. Wird die betrachtete geologische Schicht durch eine Sedimentschicht mit abweichender Durchlässigkeit unterlagert, kommt es durch Grundwasserübertritt zum Austausch von Grundwasser zwischen diesen. Über die Schichtgrenze kann Grundwasser in die unterlagernde Schicht strömen oder aus dieser aufsteigen. In diesem Fall darf die Lagehöhe der repräsentativen Stromlinie nicht über die Veränderung der durchströmten Querschnittsfläche mit einem entlang der Fließstrecke konstanten Durchfluss berechnet werden, da sich der Durchfluss durch Zu- oder Abstrom an der Sohlfläche entlang der Fließstrecke ändert. Dementsprechend wird die Lagehöhe aus der Differenz zwischen dem Durchfluss am Bezugspunkt  $Q_0$  und dem Wasservolumen, welches über die Sohlfläche bis zu dem betrachteten Zeitpunkt  $t = x$  ab- oder zuströmt berechnet. Strömt das Grundwasser beispielsweise aus der betrachteten Schicht in die darunter liegende, so schneidet die Stromlinie die Schichtgrenze zu dem Zeitpunkt, bei dem die Differenz aus dem Durchfluss  $Q_0$  und dem Grundwasserabstrom  $Q_{ab}$  gleich null wird (Abb. 2.7).

Mit Hilfe der Fließzeit können aus dem Grundwasserströmungsmodell für das STM entlang der Stromlinien Bereiche unterschiedlicher geochemisch-mineralogischer Zusammensetzung aber auch voneinander abweichender Strömungsverhältnisse bestimmt werden. Unter Nutzung der Fließzeit werden diese Bereiche in das STM übertragen. Dazu werden die Zellen entsprechend

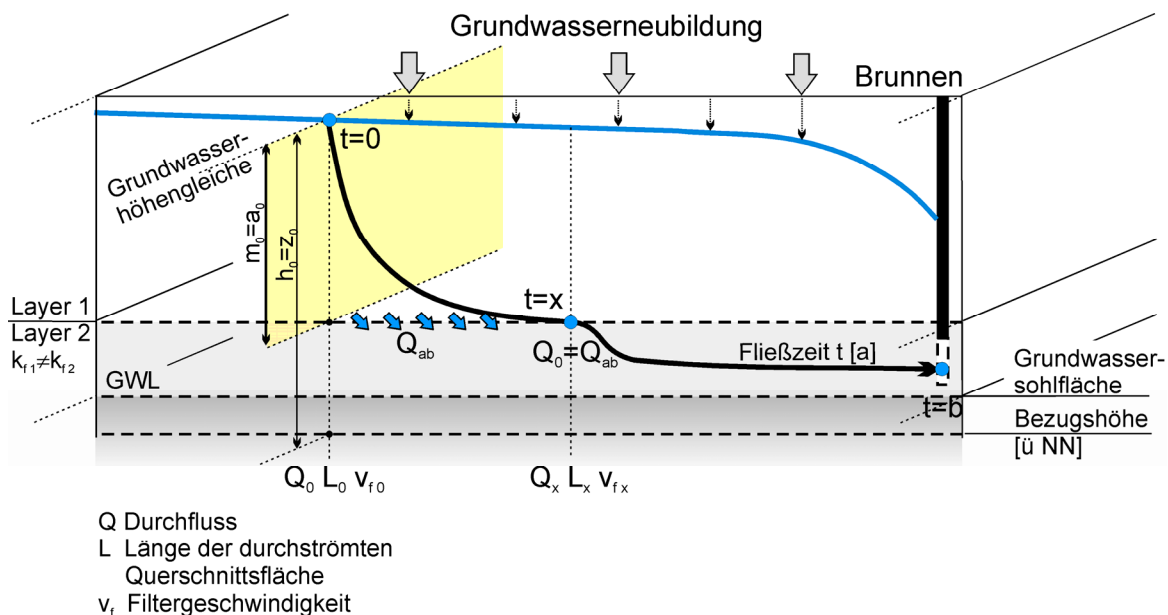


Abb. 2.7: Schematische Darstellung zur Berechnung der Lagehöhe einer Stromröhre im 3D Grundwasserleiter mit zwei geologischen Schichten (Layer) mit unterschiedlichen Durchlässigkeitsbeiwerten ( $k_f$ ) ( $m$  - Grundwassermächtigkeit;  $z$  - Lagehöhe;  $a$  - Lagehöhe bezogen auf Sohlfläche;  $t$  - Zeitpunkt).

der geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Grundwasserleiters entlang der Fließstrecke durch unterschiedliche Feststoffphasenvorräte definiert. Das Verhältnis zwischen Wasser- und Feststoffvolumen in den Zellen wird durch die effektive Porosität des durchströmten Grundwasserleiters bestimmt.

### 2.2.3 Mischung im Brunnen

Am Ende jeder Stromröhre tritt das strömende Grundwasser in den Förderbrunnen über. Im Brunnen mischen sich die Grundwässer aus den einzelnen Stromröhren entsprechend des auf die Gesamtfördermenge pro Zeiteinheit bezogenen, spezifischen Durchflusses. Der Zeitpunkt, zu dem das Grundwasser einer Stromröhre in den Brunnen strömt, ist abhängig von der Fließzeit durch die Stromröhre, entspricht jedoch immer einem ganzen Vielfachen des für alle Stromröhren gleich definierten Zeitschritts. Das erste im Modell berechnete Rohwasser setzt sich aus einer Mischung von Grundwässern zusammen, die entsprechend der Fließzeit in den Stromröhren, jeweils vor einer definierten Anzahl von Zeitschritten  $n$  gebildet worden sind. So muss das STM für die Berechnung des Rohwassers zum Zeitpunkt  $t = b$ , zu dem das Grundwasser in den Förderbrunnen übertritt, die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers modellieren, das sich zu einem früheren Zeitpunkt  $t = b - n$  neu gebildet hat (Abb. 2.7). Dies ist insbesondere bei großflächigen Einzugsgebieten schwierig, da das Modell z.T. sehr lange Fließzeiten erfassen und diese modelltechnisch realisieren muss.

Im Brunnen stellt sich durch die Mischung der unterschiedlichen Grundwässer der chemisch-thermodynamische Gleichgewichtszustand zwischen wässriger Lösung, Gas- und Feststoffphase neu ein. Dabei kann es zur Ausfällung von Feststoffphasen wie Eisenhydroxid oder Calcit kommen. Aber auch Gasphasen wie  $\text{CO}_2$  können aufgrund von pH-Wertänderungen bei der Mischung entgasen.

## 2.3 Fallbeispiel „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH)

Die SWK Aqua GmbH betreibt im Großraum Krefeld insgesamt sieben Wassergewinnungsanlagen, zu denen auch das Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“ gehört. Die aus den verschiedenen Anlagen stammenden Rohwässer werden in zwei Wasserwerken zu Trinkwasser aufbereitet und sichern die Wasserversorgung der Stadt Krefeld.

Die fünf Förderbrunnen des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“ befinden sich in einem Waldstück („Forstwald“) südwestlich der Stadt Krefeld. Das Einzugsgebiet erstreckt sich in südlicher Richtung über eine Fläche von  $17,3 \text{ km}^2$  und schließt neben landwirtschaftlich genutzten Flächen auch Teile der Siedlungsbereiche Willich und Schiefbahn ein. Am südlichen Rand des Einzugsgebiets befindet sich ein Baggersee (Abb. 2.8). In dem Grundwassergewinnungsgebiet „Forstwald“ wird aus fünf über die gesamte Mächtigkeit des quartären Grundwasserleiters verfilterten Einzelbrunnen ein Rohwasser gefördert. Bei der Mischung der unterschiedlichen Grundwässer im Brunnen kommt es zur Ausfällung von Feststoffphasen wie Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ ) (Houben et al. 1999).

Der Grundwasserleiter wird aus sandig-kiesigen Terrassensedimenten des Quartärs aufgebaut, welche im Liegenden durch feinsandig-schluffige Sedimente des Tertiärs begrenzt werden. Die quartären Ablagerungen erreichen Mächtigkeiten von bis zu 37 m. In einigen Bereichen der quartären Sedimente schalten sich, räumlich nicht durchhaltend und trennend, feinsandig-schluffige

Ablagerungen ein. Die mittlere Durchlässigkeit des quartären Grundwasserleiters liegt bei  $5,84 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Basierend auf einer geohydraulischen Modellierung mit dem Programm SPRING<sup>®</sup> für den 2D Raum wird für mittlere stationäre Strömungsverhältnisse die Grundwasserströmung im Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“ berechnet. Auf der Grundlage der Strömungsmodellierung kann ein Einzugsgebiet für die Brunnengalerie festgelegt werden. Das Ergebnis dieser Modellierung ist in der Abbildung 2.8 als Stromliniendarstellung zu sehen. Entlang der Stromlinien strömt das Grundwasser durch den Grundwasserleiter auf die Brunnengalerie zu. Die mittlere Fördermenge aller Brunnen beträgt  $3,6 \text{ Mio. m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ , wobei  $2,85 \text{ Mio. m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$  aus der Grundwasserneubildung und  $0,75 \text{ Mio. m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$  aus der Infiltration von Oberflächenwasser aus dem im Süden an das Einzugsgebiet angrenzenden Baggersee stammen.

### 2.3.1 Räumliche Diskretisierung

Das im Einzugsgebiet „Forstwald“ geförderte Rohwasser setzt sich aus einer Mischung von Grundwässern unterschiedlicher Herkunft und Aufenthaltszeit im Grundwasserleiter zusammen. Während das Grundwasser, das sich durch Exfiltration aus dem Baggersee im Süden des Einzugsgebiets gebildet hat, innerhalb einer Fließzeit von max. 50 Jahren bis zum Förderbrunnen strömt, benötigt das im direkten Umfeld der Förderbrunnen unter Wald und Ackerfläche gebildete Grundwasser lediglich eine Fließzeit von wenigen Wochen bis Jahren. Die sich daraus ergebende Spannbreite der Fließzeit im Grundwasserleiter liegt somit zwischen wenigen Tagen bis 50 Jahren. Einzugsgebiete mit einer großen Fließzeitspannbreite wie „Forstwald“ erfordern für eine geeignete Abbildung der Stoffeintragsdynamik eine hohe zeitliche Auflösung. Dementsprechend wird das Einzugsgebiet „Forstwald“ in fünf FZZ (I bis V) untergliedert.

Die Landnutzung innerhalb der FZZ variiert stark, so dass diese in insgesamt 14 Einzelflächen unterteilt werden. Durch die räumliche Diskretisierung werden Flächen gleicher Landnutzung zusammengefasst. So bilden Siedlungs- und Waldflächen zusammenhängende Bereiche und werden als Einzelfläche den FZZ zugeordnet. Ackerflächen werden anhand von Straßen und Forstwegen in kleinere Einzelflächen unterteilt. Die Größe dieser Ackereinzelflächen hängt dabei von dem wasserwirtschaftlichen Interesse an den Gebieten ab. Gebiete, in denen landwirtschaftliche Maßnahmen geplant sind, werden möglichst fein räumlich diskretisiert, während Gebiete, auf denen keine Maßnahmen durchgeführt werden können, als zusammenhängende Flächen in das Modell übernommen werden (Abb. 2.9) (dokumentiert in IWW 2009, 2008).

Ausgehend von der Grundwasserneubildung oder Uferfiltration unter den Einzelflächen werden im Modell Stromröhren mit einem spezifischen Durchfluss definiert. In der Tabelle 2.1 sind der Durchfluss innerhalb der Stromröhren sowie die Größe der Einzelflächen, die Landnutzung und die repräsentative Fließzeit aufgelistet. Für jede FZZ wird die repräsentative Stromlinie mit einer mittleren Fließzeit auf der Grundlage der isochemischen Modellierung der Grundwasserströmung in SPRING<sup>®</sup> bestimmt. Dabei können sich die Flächen der FZZ, die zur Berechnung der repräsentativen Fließzeit genutzt werden, von den für die reaktive Stofftransportmodellierung eingesetzten Flächen unterscheiden. Für die Berechnung der repräsentativen Fließzeit werden die FZZ genutzt, die durch die geohydraulische Modellierung definiert worden sind. Diese Flächen umfassen jedoch Gebiete unterschiedlicher Landnutzung und sind deshalb im reaktiven Stoff-



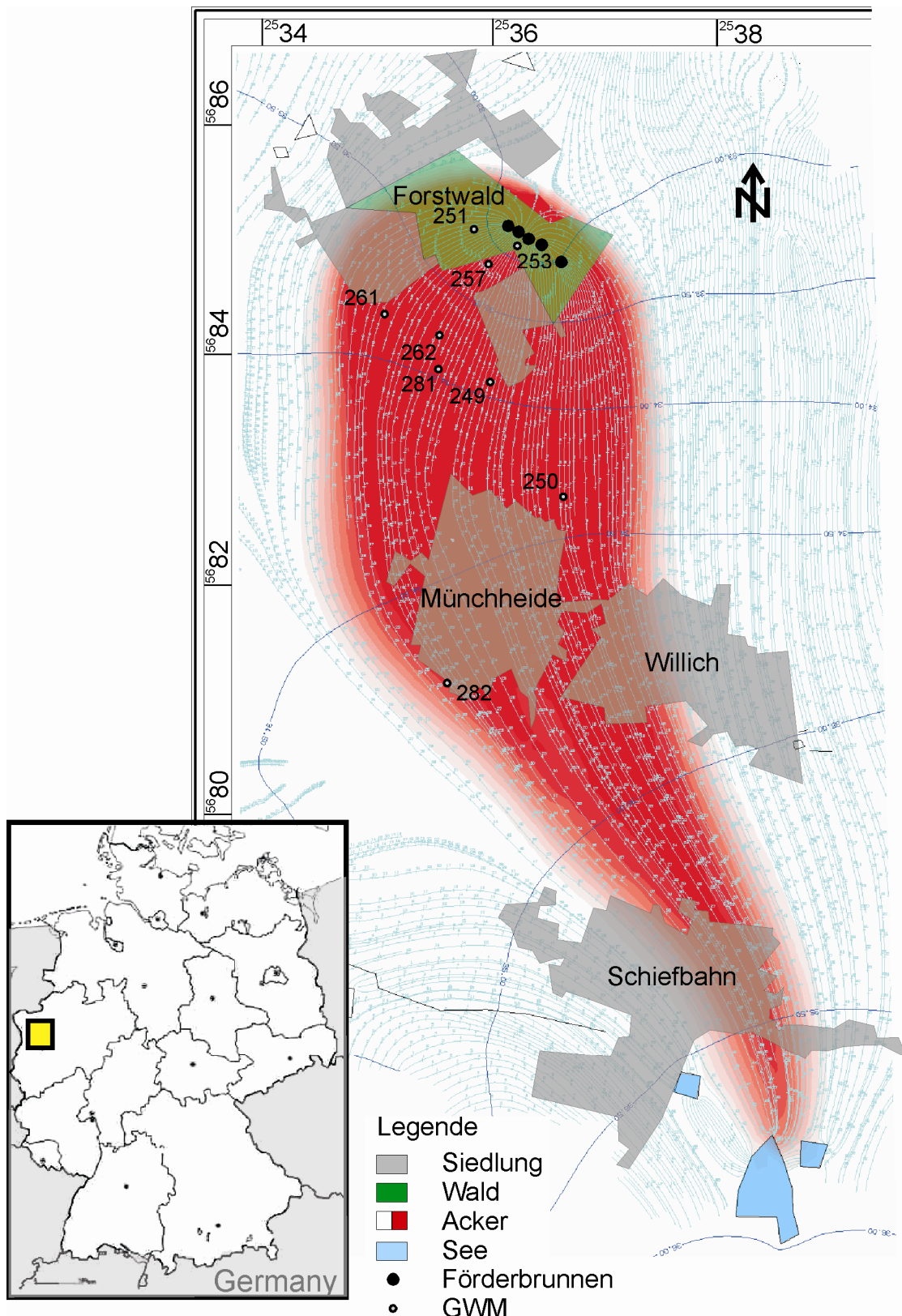


Abb. 2.8: Stromliniendarstellung der Grundwasserströmung (SPRING®, delta\_h GmbH) im Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH) (GWM - Grundwassermessstelle).

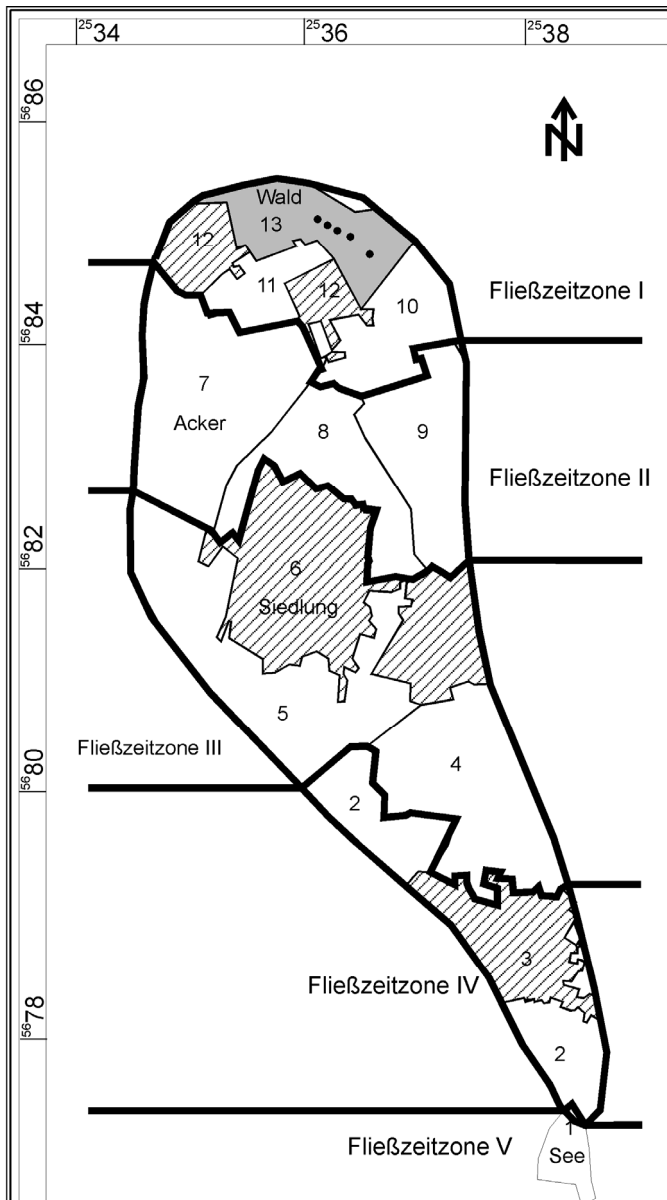


Abb. 2.9: Fließzeitzeiten I bis V im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld. Innerhalb der Fließzeitzeiten sind Einzelflächen unterschieden, die beginnend mit der am weitesten vom Förderbrunnen entfernten Einzelfläche fortlaufend nummeriert sind.

transportmodell entsprechend der Landnutzung abgewandelt worden. Die repräsentative Fließzeit der Einzelflächen entspricht dem, für die betrachtete FZZ berechneten Wert.

Die Berechnung der Rohwasserbeschaffenheit für das Jahr 1980 erfordert die hydrogeochemische Modellierung der Grundwässer in den Stromröhren und entlang der Fließstrecke, die zu diesem Zeitpunkt in den Förderbrunnen strömen. So beginnt die Modellierung zu einem Zeitpunkt entsprechend der Fließzeiten in den FZZ vor der ersten Berechnung der Rohwasserbeschaffenheit. Dazu wird die Grundwasserbeschaffenheitsentwicklung des sich unter den FZZ I, II, III, IV und V in den Jahren 1988, 1964, 1950 bzw. 1940 neu gebildeten Grundwassers berechnet.

Tab. 2.1: Unterteilung des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“, Krefeld in Fließzeitzone (FZZ) mit einer repräsentativen Fließzeit (repr. FZ), Fläche und Grundwasserneubildung (GWN). Anhand der repr. FZ werden die sich unter den Einzelflächen bildenden Stromröhren (SR) in Zellen untergliedert.

FZZ	FZ [a]	repr. FZ [a]	Fläche [km²]	GWN [Mio. m³ a⁻¹]	Einzel-fläche	GWN [%]	Zellen-anzahl	Landnutzung
I	0-4	2,25	2,99	0,583	13	5,2	1	Wald
					12	4,4	1	Siedlung
					11	4,4	1	Acker
					10	2	1	Acker
II	4-18	16,6	4,67	0,757	9	5,7	8	Acker
					8	5,5	8	Acker
					7	9,8	8	Acker
III	18-30	29	6,99	1,130	6	10,3	15	Siedlung
					5	8,9	15	Acker
					4	12,3	15	Acker
IV	30-49	37,5	2,34	0,380	3	4,7	19	Siedlung
					2	5,9	19	Acker
V	35-50	40	-	0,750	1	20,8	20	See
Σ			17	3,600	13	100		

### 2.3.2 Geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Grundwasserleiters entlang der Fließstrecke

Mit Hilfe der Fließzeit wird die Fließstrecke durch den 3D und geochemisch-mineralogisch inhomogen aufgebauten Grundwasserraum bestimmt. Die rezente geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Grundwasserleiters wird anhand von Bohrkernanalysen und teufenbezogenen Grundwasseranalysen abgeleitet. Aus dem Ist-Zustand wird anschließend mit Hilfe des STM die Zusammensetzung des Grundwasserleiters zum Startzeitpunkt des Modells ermittelt.

Durch die Kernbohrungen 281 und 282, die im Rahmen des InnoNet Projekts im Jahr 2008 durchgeführt worden sind, wird die geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Grundwasserleiters an zwei Punkten im Einzugsgebiet untersucht. Dazu werden in definierten Teufen die Gehalte an anorganisch gebundenem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff sowie disulfidisch gebundenem Schwefel (Pyrit-Schwefel) in dem Sediment analysiert. Die Ergebnisse der Sedimentanalysen sind in der Tabelle 2.2 aufgelistet. Aus der Differenz zwischen Gesamt- und anorganisch gebundenen Kohlenstoffgehalt kann der Kohlenstoffanteil ermittelt werden, der organisch gebunden (OC) im Grundwasserleiter vorliegt (dokumentiert in IWW 2008; Abb. 2.10).

Das Sediment weist bis in eine Teufe von 22,8 m u GOK (281) bzw. 21,5 m u GOK (282) einen OC-Gehalt von 0,02 bis 0,09 Gew.-% sowie einen Gehalt an karbonatisch gebundenem Kohlenstoff von 0,01 bis 0,54 Gew.-% auf. In der Bohrung 282 ist im oberen Bereich des Grundwasserleiters in ca. 9-10 m u GOK eine durch ihren hohen OC-Gehalt von 0,38 Gew. % charakterisierte Zwischenschicht eingeschaltet. Im tieferen Grundwasserleiter liegen OC-Gehalte von 0,04 bis 0,83 Gew.-% vor. In diesem Bereich des Grundwasserleiters schwankt der Gehalt an karbonatisch gebundenem Kohlenstoff zwischen 0,03 und 1,33 Gew.-%. In den quartären Sedimenten liegt der Pyrit-S-Gehalt über die gesamte Teufe unterhalb der Bestimmungsgrenze von

Tab. 2.2: Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen an ausgewählten Sedimentproben – Feststoffgehalte an Gesamtkohlenstoff (C gesamt), anorganisch gebundenem Kohlenstoff (C anorg.), Gesamtschwefel (Gesamt-S.), Disulfidschwefel (=Pyrit-S) in den Bohrungen 281 und 282 (IWW 2008).

Bohrung	Probentiefe [m]	Pyrit-S [Gew.-%]	Gesamt-S [Gew.-%]	C anorg. [Gew.-%]	C gesamt [Gew.-%]
281	2-3	<0,02	<0,02	0,01	0,10
281	5-6	<0,02	<0,02	0,02	0,09
281	9-10	<0,02	<0,02	0,01	0,05
281	15-16	<0,02	<0,02	0,01	0,09
281	22,6-23	<0,02	<0,02	1,33	2,16
281	24,2-25	<0,02	<0,02	0,69	1,20
281	26,4-27	<0,02	<0,02	0,18	0,39
281	28-29	<0,02	0,02	0,19	0,78
281	30,8-31	0,09	0,11	0,20	1,10
282	0-1	<0,02	<0,02	0,06	0,35
282	4,2	<0,02	<0,02	0,01	0,04
282	5-6	<0,02	<0,02	0,04	0,08
282	7,2-8	<0,02	<0,02	0,03	0,06
282	8,4-9	<0,02	<0,02	0,06	0,44
282	13-14	<0,02	<0,02	0,24	0,33
282	18,6	<0,02	<0,02	0,54	0,56
282	21-22	<0,02	<0,02	0,35	0,63
282	25-26	<0,02	<0,02	0,03	0,19
282	29-30	<0,02	<0,02	0,09	0,13
282	31,5-32	0,14	0,20	0,08	0,72

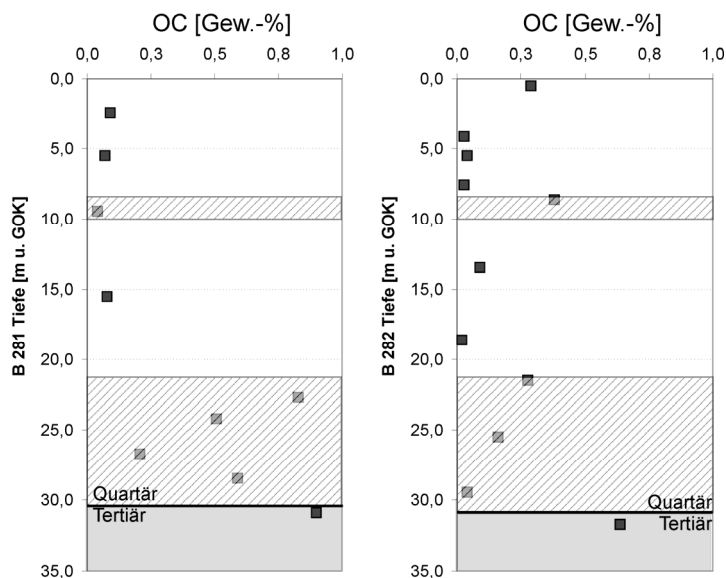


Abb. 2.10: Gehalte im Feststoff an organisch gebundenem Kohlenstoff (OC) in den Bohrungen 281 und 282 im Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld (verändert nach IWW 2009).

0,02 Gew.-%. Erst ab einer Tiefe von 28 m GOK bzw. 31,5 m u GOK in den tertiären Sedimenten können Pyrit-S-Gehalte zwischen 0,09 und 0,14 Gew.-% festgestellt werden.

Die geochemisch-mineralogische Unterteilung des Grundwasserleiters spiegelt sich auch in der Grundwasserzusammensetzung wider. Während in der zu einer Mehrfachmessstelle ausgebauten Bohrung 282 in einer Tiefe von 15 m u GOK bereits kein Nitrat mehr im Grundwasser nachgewiesen werden kann, beinhaltet das Grundwasser der Mehrfachmessstellen 281 in dieser Entnahmetiefe noch bis zu  $0,02 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $1,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) Nitrat. Die durchgeführte Messung der Redox-

verhältnisse über die Tiefe lässt jedoch darauf schließen, dass auch in der Grundwassermessstelle (GWM) 281 in einer Teufe von ca. 10 m u GOK reduktive Kapazitäten im Sediment vorliegen (Abb. 2.11). Die in der GWM gemessene Abnahme der Redoxspannung von 400 mV auf ca. 125 mV indiziert den Übergang zwischen oxidierenden zu reduzierenden Milieuverhältnissen. Analog dazu kann in den GWM 250, 257, 261 und 262 eine Abnahme der Redoxspannung von 350 bis 500 mV auf 100 bis 150 mV in einer Teufe zwischen 10 bis 15 m u GOK festgestellt werden. Dahingegen zeigen die Redoxtiefenprofile in den GWM 249, 251 und 253 eine Abnahme der Redoxspannung von bis zu 300 mV erst bei einer Teufe von ca. 20 m u GOK. Daraus lässt sich schließen, dass die eingeschaltete OC-führende Zwischenschicht im Einzugsgebiet in ihrem Vorkommen nicht durchgängig ist.

Für die Modellierung der hydrogeochemischen Prozesse im gesättigten Grundwasserleiter wird ein Einheitsvolumen mit dem auf einen Liter Porenvolumen bezogenen Stoffgehalt bestimmt. Bei einer mittleren effektiven Porosität von 0,25 und einer durchschnittlichen Korndichte von  $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  umfasst ein Einheitsvolumen 7,95 kg Feststoff pro einem Liter Grundwasser. Umgerechnet auf das Einheitsvolumen beinhaltet der oberflächennahe Grundwasserleiter einen OC-Gehalt<sup>22</sup> von 0,13 bis  $0,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , während im tieferen Bereich des Grundwasserleiters 0,27 bis  $5,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  OC vorliegen. In einer Teufe von ca. 10 m u GOK befindet sich die eingeschaltete Zwischenschicht mit  $2,52 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  OC. Für die Modellierung wird davon ausgegangen, dass ein OC-Gehalt von ca.  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  als refraktärer Anteil im gesamten Grundwasserleiter vorliegt. Im Gegensatz zu dem weitgehend an reaktivem OC verarmten oberflächennahen Grundwasserleiter enthält der tiefere Grundwasserleiter mit bis zu  $5,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  sowie die Zwischenschicht bei 10 m u GOK mit  $2,52 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  hohe Gehalte an OC, die zu über 80% aus abbaubarem OC bestehen.

Die quartären Sedimente im Wassergewinnungsgebiet enthalten zwischen 0,1 und  $3,58 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  karbonatisch gebundenen Kohlenstoff im oberflächennahen und 0,2 bis  $8,81 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  im tieferen Grundwasserleiter. Ferner wird davon ausgegangen, dass die tieferen Sedimente ab einer Teufe von 20 m u GOK und die Zwischenschicht in einer Teufe von 10 m u GOK neben OC und karbonatisch gebundenem Kohlenstoff auch geringe Mengen an Pyrit beinhalten.

In der Modellvorstellung wird für die geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung der quartären Sedimente im Einzugsgebiet „Forstwald“ eine horizontale Zweiteilung des Grundwasserleiters in einen oberflächennahen OC-armen mit einer OC- und pyrithaltigen Zwischenschicht und einen tiefen OC- und pyrithaltigen Bereich angenommen. Durch die inhomogene Verteilung der Feststoffphasen im 3D Grundwasserraum kommt es entlang der Fließstrecke zur Ausbildung von Abschnitten unterschiedlicher geochemisch-mineralogischer Zusammensetzung. Die einzelnen Abschnitte können anhand der Lagehöhe der repräsentativen Stromlinie jeder Stromröhre identifiziert und in das STM übertragen werden. Dazu werden zunächst aus der geohydraulischen Modellierung die mittleren Filtergeschwindigkeiten  $v_f$  und der Durchfluss  $Q$  entlang der Grundwasserhöhengleichen ermittelt (Tab. 2.3). Aus dem Durchfluss, der Filtergeschwindigkeit und der mittleren Grundwassermächtigkeit kann die Länge der Grundwasserhöhengleiche mit Hilfe der Gleichung 2.13 berechnet werden. Entsprechend des im Kapitel 2.2.2 beschriebenen Algorithmus kann damit der Zeitpunkt und die Zelle im STM bestimmt werden, bei dem die Stromröhre aus dem oberflächennahen Grundwasserleiter in die Zwischenschicht strömt. Die eingeschaltete

<sup>22</sup> Im Folgenden beziehen sich die Stoffgehalte auf die Einheit Mol pro einem Liter Porenvolumen [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ].

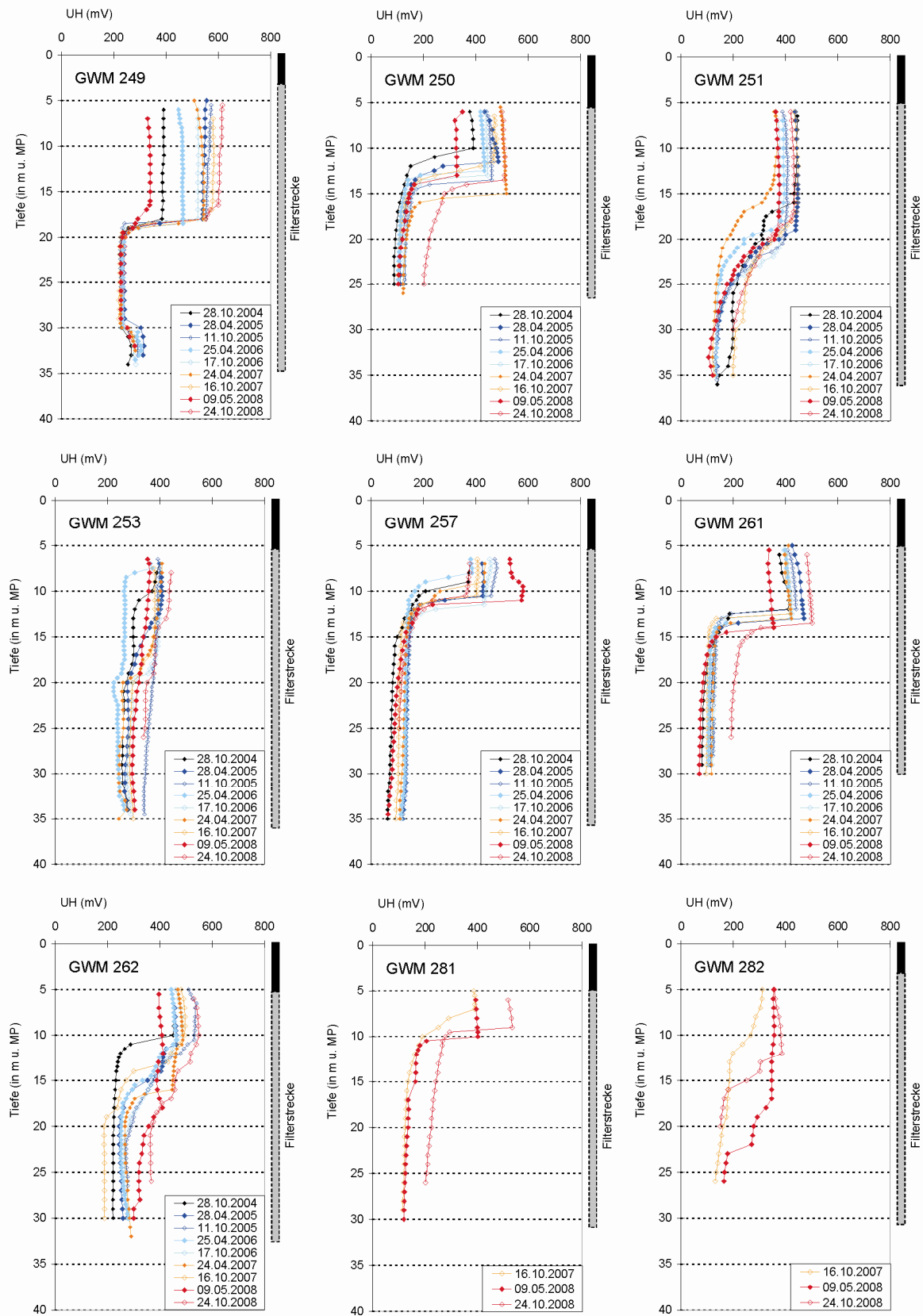


Abb. 2.11: Tiefenprofile des Redoxpotentials in den Grundwassermessstellen (GWM) 249, 250, 251, 253, 257, 261, 262, 281 und 282 (m u. MP - Meter unter Messpunkt).

Zwischenschicht wird näherungsweise mit einer Zelle in ihrer Ausdehnung bestimmt. Analog dazu wird der Übergang vom oberen in den tieferen Bereich des Grundwasserleiters im Modell vorgegeben. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in der Tabelle 2.4 aufgelistet.

Die in den Kernbohrungen 281 und 282 analysierte geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Sediments beschreibt den Ist-Zustand für das Jahr 2008. Mit den im Grundwasserleiter ablaufenden hydrogeochemischen Prozessen verändert sich die geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Feststoffgerüsts über die Zeit. So wird für die Modellierung des reaktiven Stofftransports ein Szenario mit einer vom Ist-Zustand abweichenden geochemisch-mineralogischen Startzusammensetzung des Grundwasserleiters entwickelt. Dieses Szenario muss einerseits die Rohwasserqualität und damit die in Abhängigkeit vom Feststoffphasenvorrat ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse wiedergeben und andererseits den Ist-Zustand des Grundwasserleiters berechnen können.

Tab. 2.3: Für die Grundwasserhöhengleichen (GWH) aus der geohydraulischen Modellierung in SPRING® bestimmte Mittelwerte für die Filtergeschwindigkeit ( $v_f$ ), Fließzeit und den Durchfluss (Q). Berechnung der durchströmten Querschnittsfläche (A) entlang der GWH und Länge (L) der GWH

GWH [m üNN]	$V_f$ [m·a <sup>-1</sup> ]	Q [Mio. m <sup>3</sup> ·a <sup>-1</sup> ]	A = Q/ $v_f$ [m <sup>2</sup> ]	L = A/m [m]	Fließzeit [a]
35,8	771,1	0,760	986	28	42,54
35,6	362,2	0,811	2239	63	41,08
35,4	272,4	0,862	3164	89	38,48
35,2	232,7	0,963	4138	118	34,94
35,0	190,9	1,166	6108	175	29,77
34,8	189,9	1,825	9610	276	24,68
34,6	175,0	2,332	13326	385	18,75
34,4	170,7	2,687	15741	458	13,11
34,2	204,9	2,687	13114	383	9,31
34,0	211,4	3,093	14631	430	6,77
33,8	218,7	3,194	14604	432	4,94
33,6	237,5	3,346	14088	419	3,38
33,4	299,8	3,346	11161	334	2,10
33,2	372,2	3,448	9264	279	1,28
33,0	845,8	3,499	4137	125	0,58
32,8	185252	3,600	19	1	7·10 <sup>-5</sup>

Tab. 2.4: Für die durch die Stromröhren in den Fließzeitzone (FZZ) berechnete Zellenanzahl und Grundwasserhöhengleiche (GWH). Bestimmung der zellbezogenen Lage der Zwischenschicht und der Schichtgrenze zwischen oberen und unteren Grundwasserleiterbereich im STM

FZZ	repr. Fließzeit [a]	GWH [m ü NN]	Gesamt- zellenanzahl [Zellen]	Zwischenschicht [Zelle]	Schichtgrenze [Zelle]
I	2,25	33,6	1	--	--
II	16,6	34,4	8	5	--
III	29,0	34,8	15	6	--
IV	37,5	35,2	19	3	8
V	40,0	35,6	20	6	8

### 2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen des InnoNet Projekts ist ein Modellkonzept zur gestuften Entwicklung eines reaktiven Stofftransportmodells erarbeitet worden. Aufbauend auf einer Grundwasserströmungsmodellierung wurde ein „Stream Tube Model“ entwickelt, welches für stationäre Verhältnisse die im Grundwasserleiter entlang der Fließstrecke ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse berechnet. Durch die Vereinfachung der Grundwasserströmung anhand von Stromröhren werden die für die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers relevanten hydrodynamischen Prozesse als Funktion der Fließzeit und Fließstrecke abgebildet. Die Lageposition der Stromröhre im geochemisch-mineralogisch inhomogen aufgebauten Grundwasserleiter gibt die Verteilung der Feststoffphasen entlang der Fließstrecke innerhalb der Stromröhre im STM vor.

Geohydraulische Aspekte des reaktiven Stofftransports werden im STM durch die Eigenschaften der Stromröhren (Durchfluss, Fließzeit oder Fließstrecke) fest verankert. Durch diese scheinbare Entkopplung von geohydraulischer und hydrogeochemischer Modellierung ist ein in der Modellstruktur sehr einfaches reaktives Stofftransportmodell mit einer sehr kurzen Rechenzeit entwickelt worden. Diese Vereinfachung ist jedoch auf stationäre Strömungsverhältnissen beschränkt. Eine Vergrößerung oder Verengung des Einzugsgebiets bei instationären Strömungsverhältnissen kann durch Aktivierung bzw. Deaktivierung einzelner Stromröhren näherungsweise in dem Modell integriert werden. Die Veränderung der Fließstrecke durch den 3D Grundwasserraum ist jedoch nicht möglich. Dies ist v.a. in uferfiltratbeeinflussten Wassergewinnungsgebieten problematisch, da über saisonal abweichende Pegelstände beispielsweise bei Flüssen unterschiedliche geohydraulische Strömungsverhältnisse erzeugt werden können. Das Modell versucht diese Unterschiede durch die Modellierung mittlerer Strömungsverhältnisse unter Berücksichtigung von Pegelhöchst- und -niedrigständen abzudecken.

Die Modellierung von Wassergewinnungsgebieten stützt sich oft auf eine relativ geringe Datengrundlage. Informationen zur geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Grundwasserleiters stehen nur punktuell im Raum und in der Zeit zur Verfügung. Bohrkernanalysen beschreiben den Zustand des Grundwasserleiters zu dem Zeitpunkt der Bohrung. Durch die im Grundwasserleiter ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse kommt es jedoch zu einer Veränderung der geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Feststoffgerüsts in der Zeit. So muss aus den räumlich und zeitlich diskreten Daten ein Szenario rekonstruiert werden, welches die Verhältnisse im gesamten Grundwasserleiter über den Modellierungszeitraum beschreiben kann. Hierbei ist zu beachten, dass die geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Grundwasserleiters durch den Stoffeintrag in der Zeit beeinflusst wird. Informationen zur Landnutzungsdynamik und damit zur Stoffmenge die flächen- und zeitspezifisch mit dem Sickerwasser in den Grundwasserraum eingetragen wurden, liegen für die untersuchten Einzugsgebiete jedoch nur vereinzelt vor. So wird für die Modellierung des reaktiven Stofftransports ein Szenario mit einer vom Ist-Zustand abweichenden geochemisch-mineralogischen Startzusammensetzung des Grundwasserleiters entwickelt.



## Literatur

- Appelo, C.A.J./ Postma, D. (1994): Geochemistry, groundwater and pollution.- Rotterdam.
- Bear, J./ Bachmat, Y. (1991): Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media.- Dordrecht.
- Bear, J. (1979): Hydraulics of Groundwater.- New York.
- Böttcher, J./ Strebel, O./ Duynisveld, W.H.M. (1989): Kinetik und Modellierung gekoppelter Stoffumsetzungen im Grundwasser eines Lockergesteins-Aquifers.- In: BGR [Hrsg.]: Geologisches Jahrbuch 51, Reihe C, Hannover.
- Busch, K.F./ Luckner, L. (1974): Geohydraulik.- 2. Aufl., Stuttgart.
- Crank, J. (1975): Mathematics of Diffusion.- 2. Aufl., Oxford.
- Davis, S.N./ DeWiest, T.J.M. (1966): Hydrogeology.- New York.
- delta\_h Ingenieurgesellschaft mbH (2002): Simulation of processes in groundwater - Benutzerhandbuch.- In: Internet: <http://www.delta-h.de/index.php> [Stand 2009].
- Drever, J.I. (1997): The Geochemistry of Natural Waters - Surface and Groundwater Environments.- 3. Aufl., New Jersey.
- Dyck, S./ Peschke, G. (1983): Grundlagen der Hydrologie.- Berlin.
- Falkenmark, M./ Allard, B. (1991): Water Quality Genesis and Disturbances of Natural Freshwaters.- In: Hutzinger [Hrsg.]: The Handbook of Environmental Chemistry - Water Pollution.- Vol. 5 Part A, Berlin.
- Ferziger, J. H./ Peric, M. (2002): Computational Methods for Fluid Dynamics.- 3. Aufl., Berlin.
- Fetter, C.W. (1994): Applied Hydrogeology.- 3. Aufl. New Jersey.
- Finkel, M./ Liedl, R./ Teutsch, G (2002): Modelling Reactive Transport of Organic Solutes in Groundwater with a Lagrangian Streamtube Approach.- In: DFG [Hrsg.]: Geochemical Processes – Conceptual Models for Reactive Transport in Soil and Groundwater.- Weinheim.
- Fitts, C.R. (2002): Groundwater Science.- San Diego.
- Gersten, K. (1974): Einführung in die Strömungsmechanik.- Düsseldorf.
- Guggenheim, E.A. (1967): Thermodynamics - An Advanced Treatment for Chemists and Physicists.- Amsterdam.
- Holzbecher, E. (1996): Modellierung dynamischer Prozesse in der Hydrologie - Grundwasser und ungesättigte Zone.- Heidelberg.
- Houben, G./ Merten, S./ Treskatis, C. (1999): Entstehung, Aufbau und Alterung von Brunneninkrustationen. In: Brr 10/99, S. 29-35.
- Jacques, D./ Vanderbrorgh, J./ Mallants, D./ Kim, D.-J./ Vereecken, H./ Feyen, J. (1997): Comparison of three stream tube models predicting field-scale solute transport.- In: Hydrol. Earth Syst. Sci. 4, S. 873-893.

- Klotz, I.M./ Rosenberg, R.M. (2000): Chemical Thermodynamics - Basic Theory and Methods.- 6. Aufl., New York.
- Kniazev, B. (2004): Berechnung von Mehrphasenströmungen in chemischen Reaktoren.- Ph.D. Diss., TU-Hamburg.
- Kolditz, O. (2002): Computational Methods in Environmental Fluid Mechanics.- Heidelberg.
- Kübeck, C./van Berk, W./ Bergmann, A. (2009): Modelling raw water quality: development of a drinking water management tool.- In: WST 59.1, S. 117-124.
- Lewis, G.N./ Randall, M./ Pitzer, K.S./ Brewer, L. (1961): Thermodynamics.- 2. Aufl., New York.
- Logan, J.D. (2001): Transport Modeling in Hydrogeochemical Systems.- New York.
- Martin, J.L./ McCutcheon, S.C. (1999): Hydrodynamics and transport for water quality modelling.- Boca Raton.
- Matthess, G./ Ubell, K. (1983): Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt.- In: Matthess, G. [Hrsg.]: Lehrbuch der Hydrogeologie Band 1, Berlin.
- Parkhurst, D.L./ Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculation.- U.S. Geological Survey Water-Resource Investigations Report 99-4259.
- Richter, W./ Lillich, W. (1975): Abriß der Hydrologie.- Stuttgart.
- Rau, H. (1977): Kurze Einführung in die Physikalische Chemie.- Braunschweig.
- Rausch, R./ Schäfer, W./ Therrien, R./ Wagner, C. (2005): Solute Transport Modelling - An Introduction to Models and Solutions Strategies.- Stuttgart.
- Sigg, L./ Stumm, W. (1994): Aquatische Chemie - Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer.- Zürich.
- Stumm, W./ Morgan, J.J. (1981): Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.- 2.Aufl., New York.
- Stuyfzand, P.J. (1999): Patterns in groundwater chemistry resulting from groundwater flow.- In: Hydrogeology Journal 7, S. 15-27.
- Voigt, H.-J. (1990): Hydrogeochemie.- Berlin.
- Waite, T.D. (1984): Principles of Water Quality.- In: Shuval, H.I. [Hrsg.]: Water Resources and Water Quality Management.- London.
- Wilde, S./ Van Straaten, L./ Thiem, H./ Fürstenberg, K./ Andersen, J. (2003): Das NICOMAT-Verfahren - ein interaktives Entscheidungshilfesystem „Flächenmanagement und Rohwasserqualität“.- In: KA Abwasser Abfall 50/2, S. 195-201.

Forschungsberichte

IWW (2009): Ein Prognosewerkzeug zur Berechnung der Nitratausbreitung in wasserwirtschaftlich genutzten Grundwasserleitern (WaWi-Prog) - 2. Zwischenbericht.- Mühlheim an der Ruhr.

IWW (2008): Ein Prognosewerkzeug zur Berechnung der Nitratausbreitung in wasserwirtschaftlich genutzten Grundwasserleitern (WaWi-Prog) - 1. Zwischenbericht.- Mühlheim an der Ruhr.



### 3 Stoffeintrag

#### 3.1 Immissionspfade

Die Grundwasserqualität wird maßgeblich durch den Stoffeintrag insbesondere im Rahmen anthropogener Aktivitäten beeinflusst. Hohe Belastungen im Grundwasser treten v.a. unter landwirtschaftlich genutzten Flächen aufgrund intensiver Bodennutzung auf (Andersen & Kristiansen 1984). Für das Jahr 2004 wurde durch das Umweltbundesamt (UBA 2009) eine landwirtschaftlich genutzte Fläche in der BRD von 18.932.446 ha angegeben. Damit wurden 53% der Gesamtfläche Deutschlands landwirtschaftlich genutzt. Neben der Landwirtschaft ist die atmosphärische Deposition einer der wichtigsten Immissionspfade von Schadstoffen in die Umwelt. Einträge von Stoffen durch die Düngung und atmosphärische Deposition sind flächenmäßig schwer zu erfassen und gehören zu den „non-point“ oder diffusen Quellen. Dahingegen können so genannte „point“ Quellen wie Deponien oder Einträge durch kommunale Abwässer aufgrund ihrer begrenzten Flächenausdehnung gut lokalisiert werden (Fitts 2002). Wellmer & Becker-Platen (1999) beschreiben zudem eine Gefährdung von Grundwasserressourcen durch natürlich im Boden vorkommende Substanzen. So kann es z.B. in vernässten Böden im Rahmen einer Vergleyung<sup>23</sup> zur Bildung von Eisensulfiden kommen (Scheffer & Schachtschnabel 2002, Rowell 1994). Bei der Belüftung dieser Böden während des Grünlandumbruchs wird durch die Zersetzung von im Boden enthaltenen organischen Kohlenstoffverbindungen vermehrt Nitrat im Sickerwasser gelöst. Im Reaktionskontakt mit dem im Boden vorliegenden Eisensulfid kommt es zur oxidativen Mobilisierung von Sulfat und Eisen(II) (Hansen 2004, Strebel et al. 1988).

Seit geraumer Zeit gibt es europaweit Bemühungen die Belastung durch die Immission von Schadstoffen in die Umwelt zu reduzieren. Eine zentrale Vorschrift zur Luftreinhaltung ist in Deutschland mit dem Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) und seinen Verordnungen gelungen. Durch die Abwasserverordnung wird die Einleitung von Abwasser in Gewässer geregelt. In der Richtlinie 91/676/EWG zum Schutz der Gewässer wird gesondert auf die Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen eingegangen. Diese Richtlinie findet ihre Umsetzung in der Düngeverordnung, welche die Anwendung von Düngemitteln nach „guter fachlicher Praxis (gfp)“ vorsieht. So soll die Nutzung von Düngemitteln auf den Bedarf der Pflanzen und des Bodens unter Berücksichtigung der im Boden verfügbaren Nährstoffe und organischen Substanzen sowie Standort- und Anbaubedingungen optimiert werden.

Insbesondere die gesetzliche Regulierung der Düngemittelnutzung reicht jedoch oft nicht aus die Nitratkonzentration im Rohwasser dauerhaft unterhalb des vorgeschriebenen Grenzwerts zu halten. In diesem Zusammenhang sind Kooperativen zwischen Wasserwirtschaft und Landwirtschaft ins Leben gerufen worden, deren Ziel es ist, eine gewässerschonende Bewirtschaftung von Flächen zu erreichen. Dabei soll u.a. durch die gezielte Regulierung und Steuerung der Düngemittelaufbringung eine Verminderung des Stickstoffgehalts im Boden und damit eine Absenkung der Nitratauswaschung erreicht werden.

---

<sup>23</sup> Vergleyung bezeichnet die Umverteilung von Eisen und Mangan in Böden durch Grund- und Stauwasserbeeinflussung. Im luftfreien, reduzierenden Abschnitt des Bodens kann es zur Lösung von Oxiden und Hydroxiden des Eisens und Mangans und Ausfällung von Sulfiden kommen (Rowell 1994).

#### 3.1.1 Atmosphärische Deposition

In Abhängigkeit von der Landnutzung wird die atmosphärische Deposition (Gesamtdeposition) zu unterschiedlichen Teilen aus der trockenen, der nassen und der feuchten Deposition zusammengesetzt. Im Durchschnitt entfallen laut Gauger et al. (2008) ca. 2/3 der Gesamtdeposition von Stickstoff und Schwefel auf die trockene Deposition von Gasen und Staubpartikeln und ca. 1/3 auf die nasse Deposition durch den Niederschlag. Die feuchte Deposition über Nebel, Tau oder Reif spielt mit weniger als 2% eine untergeordnete Rolle. Die in Modellierungs- und Kartierungsergebnissen durch Gaugner et al. (2008) berechneten zeitlichen Trends für die Gesamtdeposition in Deutschland weisen eine Abnahme der seesalzkorrigierten Schwefelverbindungen<sup>24</sup> zwischen 1995 und 2004 um 45,4% von  $19,8 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  auf  $10,8 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  auf. Dahingegen konnte für die Gesamtstickstoffdeposition kein zeitlicher Trend festgestellt werden. Im Bundesdurchschnitt betrug die Stickstoffdeposition in den Jahren 1995, 2000 und 2004:  $28 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ,  $25,3 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  bzw.  $27,9 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ .

Die Zusammensetzung der nassen Deposition wird maßgeblich durch Auswaschungseffekte bei und nach der Wolkenbildung mit den partikulären und gasförmigen Luftinhaltsstoffen beeinflusst. So ist das Auftreten von „Saurer Regen“<sup>25</sup> in den 80er Jahren eine Folge industrieller Luftverschmutzung. Insbesondere bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen Stickoxide und Schwefeldioxyde, die im unteren Teil der Atmosphäre durch Oxidation und photochemische Prozesse zu Schwefelsäure und Salpetersäure umgewandelt und durch den Niederschlag aus der Atmosphäre ausgewaschen werden (Scheffer & Schachtschnabel 2002, Sigg & Stumm 1994, Appelo & Postma 1994, Stumm et al. 1983). In den vergangenen Jahrzehnten hat sich die Beschaffenheit des Niederschlags durch die gesetzliche Regelung von Maßnahmen zur Luftreinhaltung deutlich verbessert. So zeigt sich beispielsweise für den pH-Wert im Bundesdurchschnitt ein deutlicher Anstieg von pH 4,1 bis 4,6 im Jahr 1982 auf pH 4,8 bis 5,3 im Jahr 2007. Mit dem Anstieg der pH-Werte hat die Gesamtkonzentration der gelösten Ionen und damit auch die elektrische Leitfähigkeit des Niederschlags von 20 bis  $42 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf 10 bis  $18 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  abgenommen (UBA 2009, Beilke & Uhse 1999). Der Rückgang der Leitfähigkeit beruht neben einer Abnahme der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration v.a. auf der Verminderung der Sulfatkonzentration, während die Abnahme der Nitrat- und Ammoniumkonzentration weniger stark ausgeprägt ist.

Neben der nassen Deposition über den Niederschlag kommt es durch die trockene Deposition von Staubpartikeln, Aerosolen und Gasen zu einem Schadstoffeintrag aus der Atmosphäre. Sigg und Stumm (1994) geben an, dass in Wäldern etwa die Hälfte der Deposition von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{H}^+$ -Ionen als Trockendeposition über die Absorption von Gasen, Impaktion und Interzeption<sup>26</sup> von Aerosolen erfolgt. Die Bestimmung der trockenen Deposition gestaltet sich jedoch schwierig, da das Ausmaß der Deposition stark von den Eigenschaften der Rezeptoroberfläche abhängt.

#### 3.1.2 Stoffeintrag aus der Düngung

Zielsetzung der Düngung in der Landwirtschaft und im Gartenbau ist die Einstellung einer ausgeglichenen Nährstoffbilanz in den Kulturböden und damit die Erhaltung der Bodenfruchtbar-

---

<sup>24</sup> Korrektur der Schwefeldeposition durch den marinen Anteil der Deposition.

<sup>25</sup> „Saurer Regen“ wird der Niederschlag bezeichnet, der einen pH-Wert kleiner 5,6 aufweist (Galloway et al. 1976).

<sup>26</sup> Interzeption beschreibt den Vorgang des Zurückhaltens von Niederschlägen auf der Oberfläche der Vegetation (Adam et al. 2000; Müller 1999).

keit. Im Rahmen des Pflanzenwachstums, der Nährstoffauswaschungen und durch die Entgasung von Stickstoff werden dem Boden Nährstoffe entzogen. Zur Aufrechterhaltung einer optimalen Nährstoffversorgung der Kulturpflanzen werden dem Boden die entzogenen Nährstoffe im Wesentlichen in Form von mineralischem und organischem Dünger zurückgeführt (Scheffer & Schachtschnabel 2002, Nieder 1985).

Je nach Bodenart und angebauter Kulturform werden durch die Düngung dem Boden v.a. die Nährelemente Stickstoff, Kalium, Calcium, Magnesium, Phosphor<sup>27</sup> und Schwefel zugeführt. Dabei wird dem Stickstoff als wichtigster Pflanzennährstoff eine besondere Rolle zuteil. Stickstoff kommt in den mineralischen Düngemitteln vorwiegend in Form von Nitrat  $[\text{NO}_3^-]$ , Ammonium  $[\text{NH}_4^+]$  und Harnstoff  $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]$ , Carbamid vor. Diese Stickstoffverbindungen können im Gegensatz zu organischen Verbindungen von den Pflanzen direkt aufgenommen werden. Im Wirtschaftsjahr 2007 erfolgte die Stickstoffdüngung überwiegend durch Kalkammonsalpeter  $[\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3]$  und Harnstoff. Zur Kali- und Kalkdüngung wurde v.a. Kaliumchlorid  $[\text{KCl}]$  bzw. Kohlensäurer Kalk  $[\text{CaCO}_3]$ , Calcit eingesetzt (Wodsak et al. 2008).

Die Nutzung von mineralischen und organischen Düngemitteln hat sich seit 1950 stark verändert. So stieg der Mineraldüngeraufwand pro Fläche von 1950 bis 1988 rapide an. Anfang der 90er Jahre sank die Aufbringung von Mineraldünger pro Fläche und stabilisierte sich nach 2000 bei einem Gesamtdüngeraufwand von 250 bis 270  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$  (Abb. 3.1). Neben dem mineralischen Dünger wird in der Landwirtschaft überwiegend Flüssigmist (Gülle), ein aus Tierfäkalien, Einstreu und Wasser zusammengesetztes Gemisch, auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht. Dabei variiert der Gesamt-N-Gehalt zwischen 24 bis 48 kg pro 10  $\text{m}^3$  bei Rindergülle und bis zu doppelt so viel in Schweine- und Hühnergülle (Würfel et al. 1998).

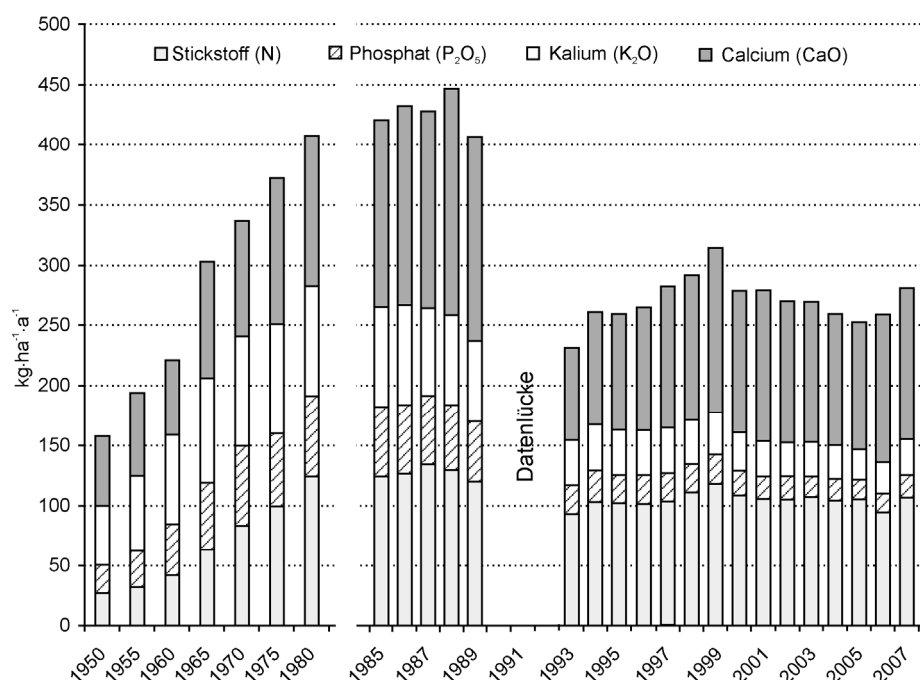


Abb. 3.1: Jährlicher Mineraldüngeraufwand (Wodsak et al. 2008). Die Datenlücke in den Wirtschaftsjahren 1990(/91), 1991(/92) und 1992(/93) tritt aufgrund einer damals noch nicht vereinheitlichten Erhebungsgrundlage in den alten und neuen Bundesländern auf.

<sup>27</sup> Der Eintrag von Phosphor in das Grundwasser wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet, kann jedoch in späteren Modellierungen bei entsprechender Aufgabenstellung berücksichtigt werden.

Im humiden Klimabereich werden die Nährstoffe mit dem Sickerwasser im Boden verlagert und teilweise aus dem Wurzelbereich „ausgewaschen“. Über das Sickerwasser gelangen die gelösten Stoffe in das Grundwasser. Die Intensität des Stoffeintrags in das Grundwasser ist dabei von der Konzentration im Sickerwasser sowie des Sickerwasservolumenstroms abhängig. Auf der Fließstrecke des Sickerwassers in der ungesättigten Zone kommt es in Abhängigkeit von der Bodenart zu mikrobiellen Abbau-, Austausch- und Fällungsreaktionen sowie Verdünnungseffekten (u.a. Dispersion, Diffusion). So erlaubt die Stoffkonzentration des Sickerwassers im Wurzelraum keine quantitativen Rückschlüsse auf die Konzentration im oberflächennahen Grundwasser (Scheffer & Schachtschnabel 2002).

Bedingt durch einen größeren Nährstoffvorrat in der Bodenzone ist der Stoffeintrag in das Grundwasser unter Ackerflächen größer als unter Waldböden. Aber auch die Stoffkonzentration einzelner Nährstoffe im Sickerwasser unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Landnutzung und dem Bodentyp. So ist der Austrag unter humiden Böden von Calcium im Vergleich zu anderen Kationen wie Magnesium am stärksten. Hohe Calciumkonzentrationen im Sickerwasser werden insbesondere durch Lösung von Calcit oder durch Desorption von Calciumionen im Austausch gegen Kalium verursacht. Kalium- und Aluminiumionen werden vornehmlich in tonreichen Böden adsorbiert. Unter tonarmen Böden ist der Kaliumeintrag in das Grundwasser deutlich erhöht und kann Werte von bis zu  $50 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  erreichen (Scheffer & Schachtschnabel 2002, Rowel 1994).

Bis Ende der 80er Jahre wurde im Rahmen einer erhöhten Emission von Schwefelverbindungen durch die Industrie der Stoffeintrag von Sulfat in das Grundwasser maßgeblich durch die Schwefelzufuhr aus der atmosphärischen Deposition bestimmt. Durch eine Verbesserung der Luftqualität hat auch die atmosphärische Deposition abgenommen, sodass heute in vielen Gebieten eine Sulfatdüngung erforderlich ist, welche nun die Höhe des Stoffeintrags in das Grundwasser bestimmt. Neben Calcium werden unter Ackerstandorten v.a. durch die Düngung Stickstoffverbindungen ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) und Chlorid ins Grundwasser eingetragen. Dabei entspricht der Chlorideintrag annähernd der Zufuhr durch die Düngung und atmosphärische Deposition. Der Stickstoffeintrag dahingegen hängt auch von nicht beeinflussbaren Faktoren, wie dem Klima und den Bodenverhältnissen sowie Faktoren, wie der Art und Intensität der Bodennutzung ab und ist somit ein schwer zu erfassender Parameter (Scheffer & Schachtschnabel 2002, Rowell 1994).

#### 3.1.3 Stoffeintrag aus der Industrie und Siedlungswirtschaft

Durch die Einleitung kommunaler Abwässer<sup>28</sup> in Oberflächengewässer aber auch durch die Versickerung von Abwässern gelangen sehr unterschiedliche Stoffe in die Umwelt. Dabei hängt die Beschaffenheit der Abwässer von ihrer Herkunft und der Behandlung vor der Ableitung ab. So ist z.B. häusliches Schmutzwasser v.a. durch den hohen Keimgehalt und seine infektiösen Eigenschaften gefährlich. Abwässer aus der Industrie enthalten meist einen hohen Anteil an Schwebstoffen, die durch Sedimentation und Flockung eliminiert werden müssen. Im Bereich der Montanindustrie und der Oberflächenbehandlung von Metallen (Galvanik, Eloxation) werden v.a. anorganische Stoffe wie Eisen, Mangan und Aluminium im Wasser gelöst (Pöppinghaus 1994).

---

<sup>28</sup> Kommunales Abwasser ist ein Sammelbegriff für Abwässer aus dem häuslichem, gewerblichen, industriellen oder landwirtschaftlichen Bereich sowie Sicker- und Niederschlagswasser (Pöppinghaus et al. 1994)



### 3.2 Berechnung der oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit

Das reaktive Stofftransportmodell basiert auf einer Berechnung der hydrogeochemischen Entwicklung des sich im Einzugsgebiet neu gebildeten Grundwassers ausgehend von der Grundwasseroberfläche entlang der Fließstrecke bis zum Brunnen. Die Parametrisierung des Stofftransportmodells erfordert dementsprechend eine zeit- und ortsspezifische Bestimmung der Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers. Für die Modellierung der zu untersuchenden Einzugsgebiete liegen jedoch zeit- und flächendiskretisierte Daten, weder zur Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers, noch zum Stoffeintrag über das Sickerwasser in das Grundwasser in ausreichender Form vor.

In diesem Zusammenhang wird ein Ansatz erarbeitet, der es ermöglicht, die flächenbezogene Entwicklung der oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit durch die Abstraktion der in der ungesättigten Zone ablaufenden Prozesse, mittels einfacher mathematischer Formulierungen abzubilden. Durch die Analyse, Identifikation und Vereinfachung der systemdominierenden Prozesse wird eine hydrogeochemische Modellvorstellung zur Berechnung des oberflächennahen Grundwassers entwickelt und anhand des Fallbeispiels „Forstwald“, Krefeld getestet. Basierend auf der Modellvorstellung wird die Berechnung des oberflächennahen Grundwassers in das reaktive Stofftransportmodell implementiert. Ziel dieser Vorgehensweise ist die möglichst exakte und weitgehend automatisierte Berechnung der oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit<sup>29</sup> anhand weniger aus Grundwasseranalysen erhobener Parameter (pH-Wert,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{NO}_3^-$ ).

Die zeitliche und räumliche Beschaffenheitsentwicklung des oberflächennahen Grundwassers wird im Wesentlichen durch die chemische Zusammensetzung des im Boden versickernden Niederschlagswassers und die sich im Reaktionskontakt zwischen Sickerwasser, Gas- und Feststoffphase in der Bodenzone lösenden Stoffe geprägt. Dabei variiert die Gesamtkonzentration der gelösten Stoffe unter Ackerflächen mit der Düngeintensität.

#### 3.2.1 Niederschlag

In allen Modellierungen wird zunächst sowohl für die retrospektive Modellierung als auch für die Prognose vereinfachend von einem Modellniederschlag mit mittlerer Beschaffenheit ausgegangen (Tab. 3.1). Die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe im Modellniederschlag orientieren sich an den für die Station „Waldhof“ (Niederschlags-Messnetzes des Umweltbundesamts) für das Jahr 1998 angegebenen Mittelwerten (Beilke & Uhse 1999). Die für diesen Zeitpunkt gemessenen Beschaffenheitsdaten vermitteln zwischen den jeweils mehrere Jahrzehnte umfassenden Zeiträumen der retrospektiven und prognostizierenden Modellierung (dokumentiert in IWW 2009). Prinzipiell ist aber, an Stelle der konstanten Beschaffenheit des Modellniederschlags, eine in der Zeit veränderliche Eingabe dieser Modelleingangsdaten möglich.

#### 3.2.2 Hydrogeochemische Prozesse im Boden

Die in der ungesättigten Zone ablaufenden Prozesse können stark vereinfacht durch drei Teilprozesse angenähert werden. So kommt es im Reaktionskontakt zwischen dem Sickerwasser und den im Boden enthaltenen Gasphasen zur Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts im Sinne des Henryschen Gesetztes (Gl. 3.1).

<sup>29</sup> U.a. die Berechnung oder Bilanzierung der Parameter:  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{pO}_2$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Tab. 3.1: Beschaffenheit des Modellniederschlags (\* die Konzentration der im Wasser gelösten Karbonatspezies wird über das Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 1·10<sup>-3,5</sup> atm berechnet; \*\* Wert nach Ausgleich der Ladungsbilanz) (IWW 2009)

Parameter	Einheit	
pH		5
Temperatur	[ °C]	10
Sulfat	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,021
Chlorid	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,014
TIC (Σ CO <sub>2</sub> ) *	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,018
Nitrat	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,032
Ammonium	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,042
Natrium	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,017
Kalium	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,003
Calcium	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,013* (0,045)**
Magnesium	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,004

$$K_H = \frac{[A_{(aq)}]}{p_A} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die Henry-Konstante  $K_H$  gibt für eine Verbindung A in Abhängigkeit von der Temperatur das Verhältnis vor, das sich bei Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands zwischen der Gasphase und der gelösten Phase ( $A_{(aq)}$ ) einstellt. Die Löslichkeit eines Gases hängt entscheidend von dem in der ungesättigten Zone vorherrschenden Gaspartialdruck ( $p_A$ ) ab. Die Zusammensetzung der Bodenluft und damit der Gaspartialdruck wird seinerseits maßgeblich von den in der Bodenzone ablaufenden mikrobiologischen Prozessen beeinflusst. Durch die Respiration der Wurzeln und des Edaphons<sup>30</sup> wird Sauerstoff verbraucht, während der Kohlendioxidgehalt in der Bodenluft ansteigt (Scheffer & Schachtschnabel 2002). Dabei können in Abhängigkeit von der biologischen Aktivität im Vergleich zur atmosphärischen Zusammensetzung große Abweichungen hinsichtlich des Sauerstoff- ( $pO_2$ ) und Kohlendioxidpartialdrucks ( $pCO_2$ ) in der Bodenluft auftreten.

In calcithaltigen Böden oder durch die Düngung mit kohlensaurem Kalk wird über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in Abhängigkeit vom  $pCO_2$  und dem Vorrat an Karbonaten im Boden der pH-Wert des Sickerwassers eingestellt. Der pH-Wert einer Lösung wird durch Sigg & Stumm (1994) und Stumm & Morgan (1981) bezüglich der Einstellung des Speziesverteilungsgleichgewichts als „Mastervariable“ bezeichnet. So ist die Löslichkeit von wasserwirtschaftlich relevanten Stoffen wie Aluminium, Eisen und Mangan im Sicker- und Grundwasser u.a. eine Funktion des pH-Werts.

Im Sickerwasser werden die durch die Düngung und Deposition zugeführten Stoffe gelöst und abtransportiert. Entlang der Fließstrecke in der ungesättigten Zone werden durch Pflanzen und Mikroorganismen sowie bei der Fällung von Feststoffen, durch Entgasung oder Sorption an Phasengrenzen dem Sickerwasser Stoffe entzogen. Das Ergebnis dieser Prozesse bestimmt maßgeblich die Sickerwasserzusammensetzung und wird durch die Begrifflichkeit „Auswaschung von Stoffen“ zusammengefasst (Scheffer & Schachtschnabel 2002). Vereinfachend wird davon ausge-

<sup>30</sup> Das Edaphon bezeichnet die Gesamtheit der im Boden lebenden Organismen.

gangen, dass die „Stoffauswaschung“ eine Funktion der im Rahmen von Düngung und Deposition (Stoffzufuhr) eingetragenen Stoffe und der Stoffabfuhr durch chemische und biochemische Immobilisierung ist. Dabei hängt die Gesamtionenkonzentration im Sickerwasser von der Intensität der Düngung und Deposition ab. Es kann jedoch anhand der chemischen Zusammensetzung des Düngemittels (N/S-Verhältnis etc.) und der Deposition nicht direkt auf die Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers geschlossen werden. Durch die stoffspezifische Immobilisierung der im Sickerwasser gelösten Wasserinhaltsstoffe bei der Biomasseproduktion und chemischen Umsetzung kommt es zu einer Veränderung der Ionenkonzentrationsverhältnisse. Dahingegen kann unter Berücksichtigung von Stoffzufuhr und -abfuhr durch Stoffbilanzierungen der Stoffanteil (Stoffüberschuss) im Sickerwasser berechnet werden, der potentiell in das Grundwasser eingetragen wird.

Dabei stellt die Bilanzierung des Stickstoffüberschusses einen wichtigen Gradmesser für die Düngeintensität auf landwirtschaftlichen Flächen dar. Die Bestimmung des Stickstoffüberschusses basiert auf der Berechnung der Differenz aus Stickstoffzufuhr durch Mineral-, Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdünger, Leguminosen-N-Bindung<sup>31</sup> sowie atmosphärischer Deposition und der Stickstoffabfuhr über pflanzliche und tierische Erzeugnisse. Bezogen auf die landwirtschaftliche Nutzfläche ergibt sich aus der Differenz zwischen Stickstoffzufuhr und -abfuhr der mittlere Überschuss pro Flächen- und Zeiteinheit. Aus unterschiedlichen Quellen stammende Daten zur zeitlichen Entwicklung des durchschnittlichen Stickstoffüberschusses auf landwirtschaftlichen Nutzflächen sind für die Bundesrepublik Deutschland und für das Bundesland Nordrhein-Westfalen in der Abbildung 3.2 zusammengestellt. Hierbei zeigt sich ein deutlicher, weitgehend linearer Anstieg des jährlichen Stickstoffüberschusses von ca.  $10 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  zu Beginn der 1950er Jahre auf ca.  $120 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  (BRD) Anfang der 1980er Jahre. Für Nordrhein-Westfalen hält der Anstieg bis in die Mitte der 1980er Jahre an und erreicht einen Wert von  $170 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ . Daten aus unterschiedlichen Quellen (LANUV 2009, UBA 2007, Haas et al. 2005) zeigen einen Sprung im für das Bundesland Nordrhein-Westfalen berechneten Stickstoffüberschuss von ca.  $55 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  zwischen 1986 und 1990. Mögliche Ursache hierfür können voneinander abweichende Berechnungsmethoden für den Stickstoffüberschuss sein. So unterscheiden sich beispielsweise die durch das UBA (2007) und Haas et al. (2005) berechneten Werte für den Bilanzierungsraum Deutschland ab 1990 um durchschnittlich  $28 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  voneinander, zeigen jedoch eine parallele Entwicklungstendenz.

Ein durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit erklärtes Ziel im Hinblick auf eine nachhaltige Landwirtschaft ist die Senkung des jährlichen Stickstoffüberschusses bis zum Jahr 2010 auf  $80 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ . Während der durch Haas et al. (2005) berechnete Stickstoffüberschuss für 2005 bereits den gesetzten Zielwert unterschreitet, wird durch das UBA ein Wert von über  $100 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  berechnet.

Der Stickstoffüberschuss pro Flächeneinheit ist eine Maßzahl für die potenziellen Nitrateinträge in das Grundwasser, allerdings darf dieser Wert nicht mit dem tatsächlichen Eintrag in das Grundwasser gleichgesetzt werden, da es je nach Standortverhältnissen in der ungesättigten Zone zur Denitrifikation kommen kann. Hierbei wird der im Nitrat bzw. Nitrit gebundene Stickstoff

<sup>31</sup> Leguminosen (Hülsenfrüchtler) sind eine in Symbiose mit Knöllchenbakterien lebende Pflanzengruppe. Die Bakterien können aus der Bodenluft Stickstoff aufnehmen und geben es an die Pflanze weiter. Dadurch wird den Leguminosen ermöglicht auch in stickstoffarmen Böden zu siedeln. In der Landwirtschaft wird diese Eigenschaft zur Anreicherung von Stickstoff im Boden genutzt (Danert et al. 1993)

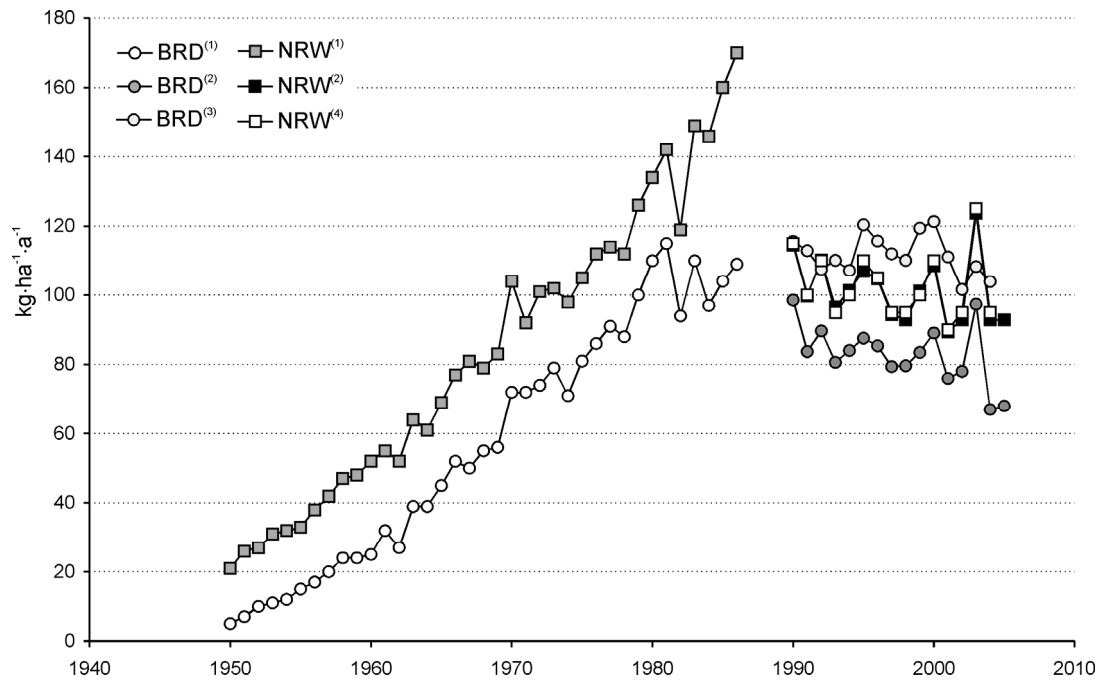


Abb. 3.2: Entwicklung des Flächenbilanz-Überschusses für Stickstoff (Daten zusammengestellt aus: (1)Köster et al. 1988, (2) Haas et al. 2005, (3)UBA 2007, (4)LANUV 2009).

mikrobiell zu gasförmigen Verbindungen wie  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  reduziert. Im Boden erfolgt die Denitrifikation bei einer hohen Wassersättigung ( $< 70\%$  des gesamten Porenvolumens) oder eingeschränkter Belüftung als ein vorwiegend biochemisch beeinflusster Prozess (Scheffer & Schachtschnabel 2002). In Böden mit einem hohen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff kann es aufgrund des erhöhten Bedarfs an Oxidationsmitteln bereits bei einer Wassersättigung von ca.  $60\%$  des Porenvolumens zur Denitrifikation kommen. Dementsprechend ist die Nitratkonzentration im oberflächennahen Grundwasser gegenüber dem Neubildungsbezogenen Stickstoffüberschuss erniedrigt, spiegelt jedoch die tendenzielle zeitliche Entwicklung wider. Somit kann aus der zeitlichen Entwicklung der Stickstoffüberschüsse in einer Standardkurve eine begründete Schätzung der Entwicklung der Nitratkonzentrationen im oberflächennahen Grundwasser abgeleitet werden (Abb. 3.3). Dazu wird der zeitbezogene Stickstoffüberschuss als Pro-

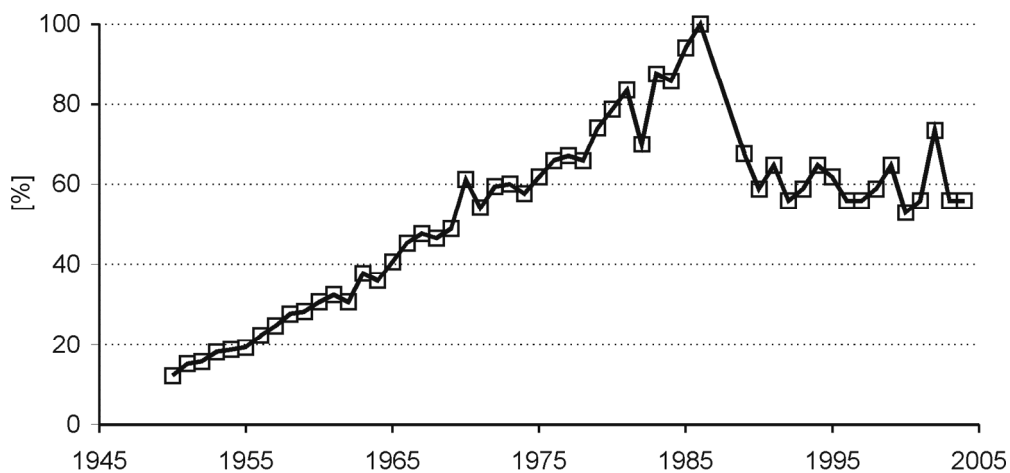


Abb. 3.3: Standardkurve zur zeitlichen Entwicklung der Stickstoffeinträge

zentanteil vom Maximalwert<sup>32</sup> umgerechnet. Über diese Standardkurve kann mittels zeit- und ortsspezifischer Analysen der Nitratkonzentration im oberflächennahen Grundwasser eine begründete Schätzung zur Entwicklung der Stickstoffkonzentrationen abgeleitet werden. Wurde beispielsweise im oberflächennahen Grundwasser unter Ackerflächen im Jahr 1996 eine durchschnittliche Nitratkonzentration von  $1,61 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gemessen, so ist auf Grundlage der Standardkurve für 1960 von einer Konzentration von ca.  $0,89 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $55 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), für 1970 von ca.  $1,77 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $110 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und für 1980 von ca.  $2,26 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $140 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auszugehen. Je nach Aufenthaltszeit des Sickerwassers in der ungesättigten Zone kann diese Kurve entlang der Zeitachse verschoben sein.

Die Standardkurve dient bei der Modellentwicklung dazu, die benötigten Eingangsdaten schnell und weitgehend automatisch zu generieren. Regional und in Abhängigkeit von der Art der landwirtschaftlichen Nutzung, beispielsweise bei sehr hohen Viehbesatzdichten, können sich deutliche Unterschiede ergeben, so dass die nur mittlere, für das Bundesland Nordrhein-Westfalen erhobene Standardkurve für die einzelnen Gewinnungsgebiete angepasst werden muss. Die Anpassung der Kurve erfolgt im Rahmen der Kalibrierung bei der Modellentwicklung.

In der Modellvorstellung werden dem Boden über die Düngung und Deposition Stoffe in bestimmten Konzentrationen/Gehalten und Stoffverhältnissen (u.a. N/S-Verhältnis) zugeführt. Durch die Löslichkeit dieser Verbindungen sowie die in der ungesättigten Zone ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse bedingt, kommt es zur Überprägung der Ionenkonzentrationsverhältnisse im Sickerwasser. Unter der arbeitshypothetischen Annahme, dass die Stoffzufuhr über die Düngung und Deposition sowie die in der ungesättigten Zone ablaufenden Prozesse lediglich in ihrer Intensität variieren, jedoch nicht in ihrer Art, korrelieren die Ionenkonzentrationen einzelner Stoffe im oberflächennahen Grundwasser. In diesem Zusammenhang wird von einer konstanten chemischen Zusammensetzung der Düngung und Deposition (u.a. N/S-Verhältnis) ausgegangen. Mit Hilfe weniger oberflächennahe Grundwasseranalysen können somit Stoffverhältnisse zur Berechnung u.a. der Konzentrationen von Sulfat, Chlorid, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in Abhängigkeit von der gemessenen Nitratkonzentration ermittelt werden. Anhand dieser Stoffverhältnisse kann nun für veränderte Nitratkonzentrationen die Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers abgeleitet werden (dokumentiert in IWW 2009).

Basierend auf dieser Modellvorstellung soll anhand des Fallbeispiels „Forstwald“, Krefeld im Folgenden ein Ansatz entwickelt werden, mit dessen Hilfe die Berechnung der oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration als bekannte Größe weitgehend automatisiert durchgeführt wird.

### 3.3 Fallbeispiel „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH)

#### 3.3.1 Berechnung der Sulfat-, Chlorid- und Alkali-Ionenkonzentration

Für das im Kapitel 2.3 vorgestellte Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld wurden im Rahmen der Vorfelduntersuchung Messwerte zur oberflächennahe Grundwasserbeschaffenheit

<sup>32</sup> Der Maximalwert für Nordrhein-Westfalen beträgt  $170 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$  im Jahr 1986 (Abb. 3.2). Dies entspricht 100% des Stickstoffeintrags auf der Standardkurve (Abb. 3.3)

unabhängig vom Bodentyp<sup>33</sup> ausgewertet. Das sich unter Ackerflächen und Waldflächen neu gebildete oberflächennahe Grundwasser wurde in den Grundwassermessstellen (GWM) 224, 226, 229, 230 und 234 bzw. 210 und 214 u.a. auf den pH-Wert und die Konzentration von  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $HCO_3^-$  untersucht. Die zwischen 1990 und 2007 bei einer durchschnittlichen Düngeintensität in Nordrhein-Westfalen zwischen 53% und 65% (Standardkurve: Abb. 3.3) unter Ackerfläche beprobten, oberflächennahen Grundwässer weisen eine Nitratkonzentration zwischen 0,05 und 3,16 mmol·l<sup>-1</sup> (3,3 und 196 mg·l<sup>-1</sup>) auf (Tab. 3.2). Aus den zeitabhängigen Nitratreinträgen kann durch Multiplikation der gemessenen Nitratkonzentration mit der durchschnittlichen Düngeintensität ein maximaler Stickstoffeintrag unter Ackerflächen von ca. 0,1 bis 5,6 mmol·l<sup>-1</sup> (5,89 bis 347,67 mg·l<sup>-1</sup>) abgeleitet werden. Dabei zeichnen sich, wie in der Abbildung 3.4 gezeigt wird, drei Stickstoffeintragsniveaus ab. Mit durchschnittlich 5 mmol·l<sup>-1</sup> maximalen Stickstoffeintrag weist die GWM 324 einen sehr intensive Auswaschung von Stickstoffverbindungen aus der Bodenzone auf. Für die GWM 229, 230 und 233 wird ein mittlerer maximaler Stickstoffeintrag von 3,1 mmol·l<sup>-1</sup> berechnet. Der maximale Stickstoffeintrag der übrigen GWM liegt im Mittel bei 0,9 mmol·l<sup>-1</sup>. Messwerte zum Stickstoffeintrag unter Siedlungsfläche oder im Uferfiltrat liegen für die Untersuchung nicht vor.

Der Stickstoffeintrag unter Wald bezieht sich nicht auf eine aktive Düngung dieser Flächen. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass durch die auf den Ackerflächen angreifende Winderosion Bodenpartikel aber auch Düngemittel in Form von Aerosolen auf den Waldflächen eingetragen werden. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass auch hier in Abhängigkeit von der Düngeintensität angrenzender Ackerflächen der Stickstoffeintrag ansteigt oder absinkt. Die analysierte Nitratkonzentration im oberflächennahen Grundwasser unter Wald liegt in den Messstellen 210 und 214 zwischen 0,01 mmol·l<sup>-1</sup> und 0,5 mmol·l<sup>-1</sup> (6,7 und 29,6 mg·l<sup>-1</sup>). Aus den Einzeldaten wird ein mittlerer maximaler Stickstoffeintrag von 0,32 mmol·l<sup>-1</sup> berechnet.

Das oberflächennahe Grundwasser wird in einem ersten Schritt daraufhin untersucht, ob und inwiefern einzelne Wasserinhaltsstoffe anhand von Korrelationen in Abhängigkeit von der gemessenen Nitratkonzentration beschrieben werden können. Dazu wird in der Abbildung 3.5 die Sulfat- und Chloridkonzentration gegen die Nitratkonzentration aufgetragen. Anhand der grafischen Auswertung der Messwerte in den Diagrammen kann für die Sulfatkonzentration im oberflächennahen Grundwasser eine durch die Gleichung 3.2 angenäherte lineare Beziehung zwischen Sulfat- und Nitratkonzentration bestimmt werden.

$$c(SO_4^{2-}) = 0,3 \cdot c(NO_3^-) + 1 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Die Gleichung 3.2 gliedert sich in einen Term für den Anstieg der Sulfatkonzentration in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration ( $0,3 \cdot c(NO_3^-)$ ) und eine Verschiebungskonstante von 1. Dabei entspricht die Verschiebungskonstante der diffusen Sulfatdeposition über die Luft und der Lösung von Sulfat in der Bodenzone („Sulfatblindwert“: Kölle 2001). Entsprechend der Gleichung kann es auch bei einem Stickstoffeintrag gegen Null zu einem Eintrag von Sulfat durch die Deposition in das Grundwasser kommen.

<sup>33</sup> Die Bodenbeschaffenheit im Einzugsgebiet „Forstwald“ wird durch sandige und lehmige terrestrische Böden v.a. Braunerden und Parabraunerden aber auch durch grundwasserbeeinflusste Böden wie Gleye und Pseudogleye geprägt.

Tab. 3.2: Auflistung der im oberflächennahen Grundwasser verfilterten Messstellen im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld und ihre Nitratkonzentrationen

GWM	Entnahmetiefe [m u GOK]	Proben- anzahl	Landnutzung	Nitratkonzentration [mmol·l <sup>-1</sup> ]		
				Max.	Min.	Mittelwert
210	9	9	Wald	0,21	0,13	0,17
214	10,6	6	Wald	0,27	0,19	0,23
224	12	8	Acker	0,98	0,05	0,41
226	11,5	10	Acker	0,68	0,55	0,64
229	11,7	12	Acker	2,16	1,42	1,82
230	11,8	6	Acker	2,61	1,63	1,78
234	11,2	8	Acker	3,16	2,79	2,94

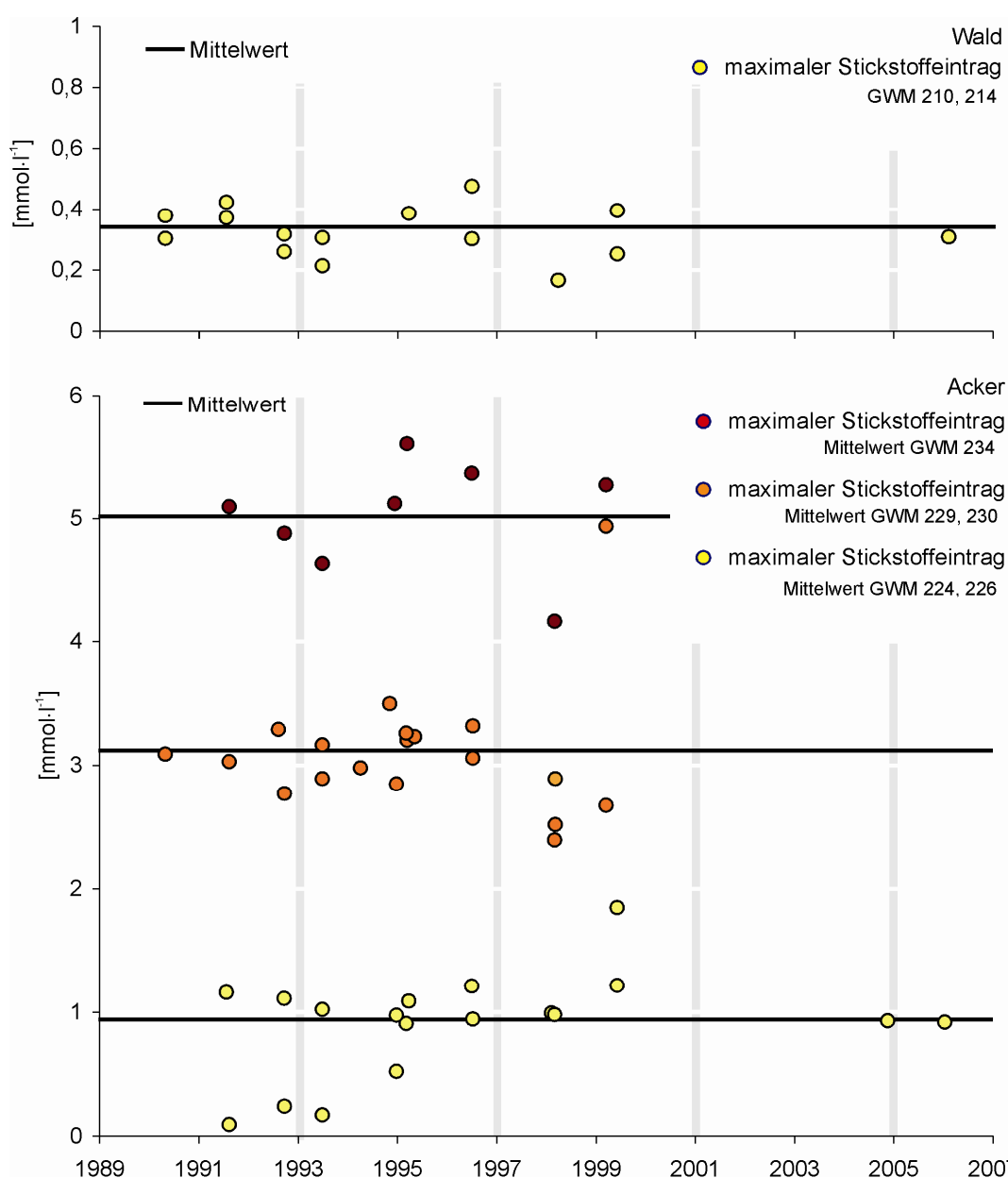


Abb. 3.4: Aus den gemessenen Nitratkonzentrationen in den Grundwassermessstellen unter Wald und Ackerfläche über die Standardkurve abgeleitete maximale Stickstoffeinträge für das Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld.

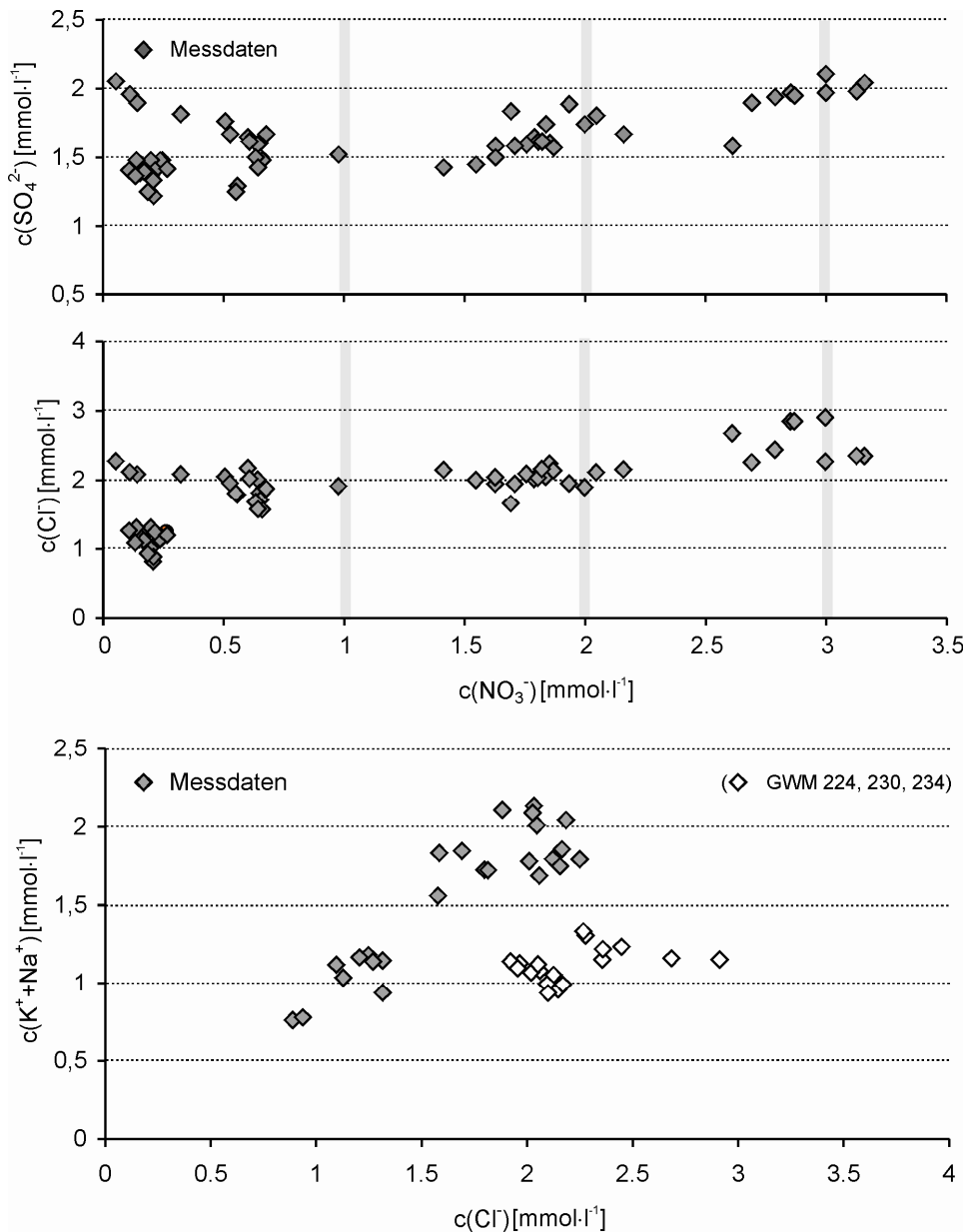


Abb. 3.5: Korrelation der Sulfat- und Chloridkonzentration mit der Nitratkonzentration und der Alkaliionen- mit der Chloridkonzentration im oberflächennahen Grundwasser der Grundwassermessstellen 224, 226, 229, 230, 234, 210 und 214 im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld.

Analog dazu wird mit Hilfe der Gleichung 3.3 die Chloridkonzentration ( $c(\text{Cl}^-)$ ) aus der Nitratkonzentration abgeschätzt. Auch hier geht durch die Verschiebungskonstante 1,16 die diffuse Deposition und Auswaschung aus der Bodenzone von Chlorid in die Gleichung ein.

$$c(\text{Cl}^-) = 0,48 \cdot c(\text{NO}_3^-) + 1,16 \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Mit dem Chlorid werden die Alkalimetalle Kalium und Natrium durch die Düngung und die Deposition eingetragen. Wie die Abbildung 3.5 zeigt, werden Chlorid und die Summe aus Natrium und Kalium in einem Verhältnis von 1:1 im oberflächennahen Grundwasser gelöst. Lediglich in den GWM 224, 230 und 234 ist das Verhältnis hinsichtlich der Chloridkonzentration verschoben. Neben der Kaliumaufnahme von Pflanzen kann ein weiterer Grund hierfür in einer bezogen auf die übrigen GWM vermehrten Adsorption von Kalium aufgrund erhöhter Tongehalte im Boden liegen. Kalium wird unter Freisetzung von Calcium an Tonmineralen wie Illit adsorbiert (Rowell 1994).



Im Modell wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die Summe aus der Natrium- und Kaliumkonzentration entsprechend der Gleichung 3.4 anhand der Chloridkonzentration im Verhältnis 1:1 berechnet werden kann. Das Verhältnis zwischen Natrium und Kalium liegt im oberflächennahen Grundwasser durchschnittlich bei 17:1.

$$c(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = c(\text{Cl}^-) \quad (\text{Gl. 3.4})$$

### 3.3.2 Berechnung der Erdalkali-Ionenkonzentration

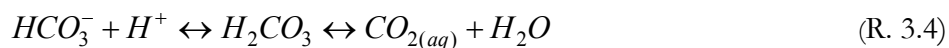
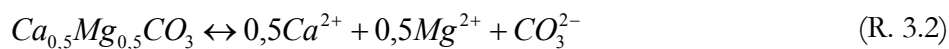
Zur Einstellung der Elektroneutralität des oberflächennahen Grundwassers wird aus der Sulfatkonzentration und der Molmenge der im Grundwasser gelösten Stickstoffverbindungen der Anionenüberschuss berechnet und durch Zugabe von den Erdalkalimetallen Calcium und Magnesium ausgeglichen<sup>34</sup>. Neben Nitrat wird durch die mineralischen Düngemittel auch Ammonium in den Boden eingetragen. So wird die Molmenge der Erdalkalimetalle, die im Rahmen des Ladungsausgleichs gelöst wird, maßgeblich durch das Verhältnis zwischen Nitrat und Ammonium bestimmt (Gl. 3.5).

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{NO}_3^-) - c(\text{NH}_4^+)}{2} + c(\text{SO}_4^{2-}) \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Unter oxidierenden Milieubedingungen in terrestrischen Böden reagiert das im Sickerwasser gelöste Ammonium mit Sauerstoff unter Bildung von Nitrat und  $\text{H}^+$ -Ionen (R. 3.1) und wirkt somit versauernd auf Böden (Scheffer & Schachtschnabel 2002, Rowel 1997).



Durch die oxidative Umwandlung von Ammonium zu Nitrat werden je Mol  $\text{NH}_4^+$  zwei Mol  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzt. Die Mobilisierung von  $\text{H}^+$ -Ionen hat eine pH-Wertänderung zur Folge, welche im Rahmen der pH-Werteinstellung durch die Kalkdüngung gepuffert wird. Als Rohstoff für Kalkdünger dienen oft natürlich vorkommende Kalke wie Kalkmergel, Kalkstein und Dolomit. Im Modell wird zur Einstellung des pH-Werts entsprechend der Reaktionen 3.2 bis 3.4 ein Gemisch aus Calcit [ $\text{CaCO}_3$ ] und Dolomit [ $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$ <sup>35</sup>] eingesetzt. Die Menge an Karbonat, die sich im Rahmen der pH-Pufferung durch die Freisetzung von  $\text{H}^+$ -Ionen bei der Oxidation von Ammonium zusätzlich lösen, spiegelt die Menge an Ammonium-Ionen wider, die im Sickerwasser zu Nitrat umgewandelt wird.



Änderungen des Stickstoffeintrags hinsichtlich des  $\text{NO}_3^-:\text{NH}_4^+$ -Verhältnisses wirken sich im oberflächennahen Modellgrundwasser jedoch weder auf die Hydrogenkarbonatkonzentration noch auf die Summe der Erdalkali-Ionenkonzentration aus. Grund hierfür ist die gekoppelte Ein-

<sup>34</sup> Ladungen, die aus der Chloridkonzentration resultieren, werden durch die Natrium- und Kaliumkonzentration ausgeglichen. Des Weiteren wird in der Modellvorstellung davon ausgegangen, dass ausschließlich durch Lösung von Karbonaten und Kohlendioxid (atmosphärisches und bei der Respiration freigesetztes  $\text{CO}_2$ ) Karbonatspezies ladungsneutral im Sickerwasser vorliegen. Weitere Ladungen werden im Beispiel von „Forstwald“ aufgrund der geringen Konzentration vernachlässigt, können jedoch in anderen Fallbeispielen Berücksichtigung finden.

<sup>35</sup> Dolomit wird durch Deer et al. (1996) als Kombination von einer Schicht Calcit und einer Schicht Magnesit verstanden und impliziert damit ein Calcit- zu Magnesit-Verhältnis von 1:1. Rösler (1991) gibt ein theoretisches Verhältnis von  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$  im Dolomit von 0,58:0,42 an. Vereinfachend wird in der vorliegenden Arbeit von einem Dolomit mit der Zusammensetzung [ $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$ ] ausgegangen.

stellung des pH-Werts über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht durch Lösung oder Fällung von Karbonatphasen und die Entgasung oder Lösung von Kohlendioxid in Abhängigkeit vom  $p\text{CO}_2$ . Im Gleichgewicht mit einem definierten  $p\text{CO}_2$  liegt im Wasser eine bestimmte Molmenge an anorganischem Kohlenstoff in gelöster Form vor. Im Gleichgewichtszustand wird die Kohlenstoffspeziesverteilung maßgeblich vom pH-Wert bestimmt. Bei einem durchschnittlichen pH-Wert des oberflächennahen Grundwassers im Einzugsgebiet „Forstwald“ von 6,2 liegt der im Grundwasser gelöste anorganische Kohlenstoff überwiegend in Form von gelöstem  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  und Hydrogenkarbonat vor. Je größer der Anteil an  $\text{NH}_4^+$  im Stickstoffeintrag ist, desto mehr Karbonat wird gelöst, während der Anteil des sich lösenden Kohlendioxids proportional abnimmt. Bei der Reaktion von Karbonat zu Hydrogenkarbonat werden  $\text{H}^+$ -Ionen gebunden. Durch den geringeren Anteil des sich lösenden Kohlendioxids werden im System weniger  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzt (R. 3.4). Daraus ergibt sich folgende Rechnung: Mit jedem Mol  $\text{NH}_4^+$  werden durch Oxidation dem System zwei Mol  $\text{H}^+$ -Ionen zugeführt. Davon wird ein Mol  $\text{H}^+$ -Ionen bei der Lösung von Karbonat gebunden. Das zweite Mol  $\text{H}^+$ -Ionen wird dadurch ausgeglichen, dass sich zur Einstellung des Gleichgewichts ein Mol  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  weniger löst. So wird bei der Lösung von Karbonaten für jedes Mol  $\text{NH}_4^+$  ein Mol Erdalkalimetalle ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) freigesetzt. Die resultierende Konzentration an Erdalkalimetallen im oberflächennahen Grundwasser bleibt jedoch unabhängig vom  $\text{NO}_3^-:\text{NH}_4^+$ -Verhältnis konstant. Mit jedem Mol  $\text{NH}_4^+$  wird ein Mol  $\text{NO}_3^-$  weniger in das System eingetragen, sodass bei der Einstellung der Elektroneutralität pro Mol  $\text{NH}_4^+$  ein Mol weniger Erdalkali-Ionen hinzugefügt wird. Gleichzeitig wird bei der Einstellung des pH-Werts je Mol  $\text{NH}_4^+$  ein Mol Karbonat gelöst. So gleichen sich der Mehrverbrauch an Karbonaten bei der pH-Werteinstellung und der geringere Anteil an Erdalkali-Ionen im Stoffeintrag in der resultierenden Lösung aus. Daraus ergibt sich eine vom  $\text{NO}_3^-:\text{NH}_4^+$ -Verhältnis unabhängige Berechnung des oberflächennahen Grundwassers.

Aus den in der Abbildung 3.6 aufgetragenen Messwerten für die Calcium- und Magnesiumkonzentration kann aufgrund der großen Streuung kein eindeutiges Stoffverhältnis abgeleitet werden. Für das Einzugsgebiet „Forstwald“ wird daher im Modell ein  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis von 3:1 vorgegeben.

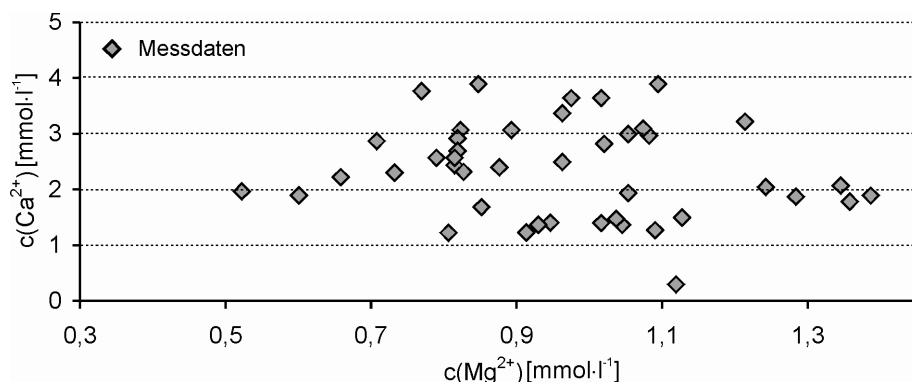


Abb. 3.6: Calcium zu Magnesium Verhältnis im oberflächennahen Grundwasser der Messstellen 224, 226, 229, 230, 234, 210 und 214 im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld.

### 3.3.3 Berechnung der Bodenluftzusammensetzung

Über den Kohlendioxidpartialdruck wird im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht die Konzentration von gelöstem  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ , Hydrogenkarbonat und Karbonat gesteuert. Je größer der  $\text{pCO}_2$  wird, desto relativ mehr  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  kann sich lösen. Bei diesem Prozess werden entsprechend der Reaktionen 3.3 und 3.4  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzt. Kommt es zur Absenkung des pH-Werts durch die Freisetzung von  $\text{H}^+$ -Ionen, so werden diese über die Lösung von Karbonatphasen gepuffert<sup>36</sup>. Durch diese Abhängigkeit kann der in das Modell einzusetzende  $\text{pCO}_2$  an der Grundwasseroberfläche aus dem pH-Wert und der Hydrogenkarbonatkonzentration ermittelt werden. Dazu werden mit Hilfe des Programms PHREEQC<sup>37</sup> (Parkhurst & Appello 1999) unter Nutzung des Datensatzes WATEQ4F (Ball & Nordström 1991) Batch-Versuche modelliert. In einer Lösung der Zusammensetzung des Niederschlagswassers (Tab. 3.1) werden durch Variation des pH-Werts zwischen 5 und 8,5 (in Schritten von 0,1) und des  $\text{pCO}_2$  zwischen 0,01 und 0,1 atm ( $\log \text{pCO}_2$  -1 bis -2) die Hydrogenkarbonatkonzentration in der Lösung berechnet, die sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht mit Calcit und gasförmigen Kohlendioxid einstellt. Die modellierten  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen werden als Funktionen des pH-Werts für die einzelnen  $\text{pCO}_2$  in der Abbildung 3.7 wiedergegeben. In grau sind die Messdaten des oberflächennahen Grundwassers der GWM 224, 226, 229, 230 und 234, 210 und 214 aufgetragen. Die Messdaten liegen in einem Bereich zwischen pH 5,5 und 7, wobei der berechnete  $\text{pCO}_2$  mit zunehmendem pH-Wert ansteigt. Bei einem pH-Wert von 5,5 weist das oberflächennahe Grundwasser einen  $\text{pCO}_2$  von 0,0158 atm ( $\log \text{pCO}_2$  von -1,8) auf. Der niedrigste  $\log \text{pCO}_2$  von -1,1 bzw. der höchste  $\text{pCO}_2$  von 0,079 atm wird bei einem pH-Wert von 6,5 erreicht.

Neben einer Erhöhung des  $\text{pCO}_2$  bewirkt die Respiration des Edaphons eine Abnahme des Sauerstoffgehalts in der Bodenluft (R. 3.5). Zudem wird Sauerstoff aus der Bodenluft durch Lösung im Sickerwasser bei der Oxidation u.a. von Ammonium verbraucht (R. 3.1).

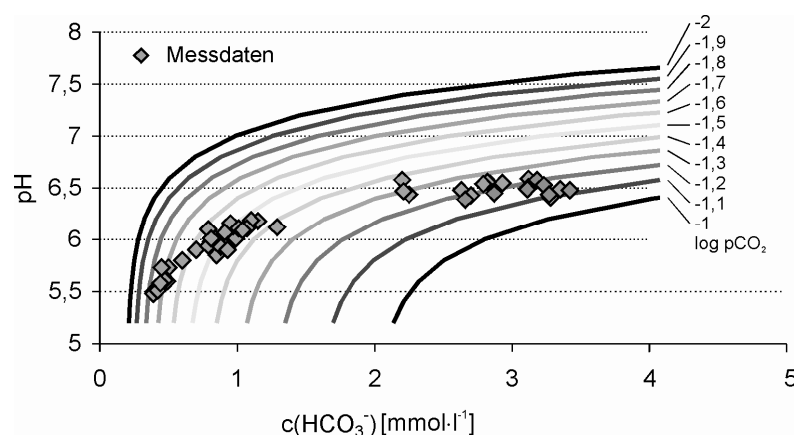


Abb. 3.7: Zusammenhang zwischen pH-Wert und  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration für konstante  $\text{pCO}_2$ -Werte (Messdaten aus den Messstellen 224, 226, 229, 230 und 234, 210 und 214; „Forstwald“, Krefeld).

<sup>36</sup>Ein pH-Puffersystem basiert auf einem Säure-Base-System, welches durch die Bildung von protonierten und deprotonierten Spezies den pH-Wert durch die Aufnahme oder Abgabe von  $\text{H}^+$ -Ionen auf ein bestimmtes pH-Niveau puffern. Dabei hängt die Pufferkapazität von der in der Lösung vorliegenden Menge an Säure und Base ab (Sigg & Stumm 1994). Durch Appello & Postma (1994) werden unterschiedliche pH-Puffersysteme im natürlichen Grundwasser angegeben. So können neben den Karbonatspezies gelöstes Aluminium oder Eisen durch die Bildung von Hydroxidkomplexen den pH-Wert puffern. Dabei ist die Pufferkapazität durch die Konzentration von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  stark begrenzt.

<sup>37</sup>Für alle in dieser Arbeit durchgeführten hydrogeochemischen Berechnungen ist die Version: PHREEQC for Windows version 2.16.03, May 18, 2009 genutzt worden.



Die bezüglich der atmosphärischen Luftzusammensetzung abweichende Verteilung der Gas-komponenten  $CO_2$  und  $O_2$  in der Bodenluft wird im offenen System angetrieben durch Diffusion und Konvektion ausgeglichen (Scheffer & Schachtschnabel 2002, Rowel 1997). Während der durch barometrische und temperaturbedingte Volumenänderungen der Bodenpartikel verursachte konvektive Gastransport gering ist, wird der Gasaustausch vorwiegend aufgrund von Diffusion zwischen der Bodenluft und der Atmosphäre bewirkt. Ursache hierfür sind Partialdruckunterschiede entlang denen es in Abhängigkeit von der Zeit zu einem Konzentrationsausgleich kommt. Der diffusive Gasaustausch ist ein langsamer Prozess und führt in der Regel nicht zu einem vollständigen Ausgleich zwischen Atmosphäre und Bodenluft. Im Modell wird daher vereinfachend von einem konstanten  $pO_2$  von 0,15 atm ( $\log pO_2$  -0,82) ausgegangen.

### 3.3.4 Modellierung des oberflächennahen Grundwassers

Das oberflächennahe Grundwasser wird für das Einzugsgebiet „Forstwald“ im Folgenden anhand der flächenspezifischen Stoffkorrelationen mit Hilfe des Programms PHREEQC (Daten-grundlage: WATEQ4F) modelliert. Ein Niederschlagswasser mit der in der Tabelle 3.1 aufgeführten Beschaffenheit wird als Startlösung dem System vorgegeben. Die mit dem Sickerwasser ein-getragene Nitratkonzentration wird in der Modellierung zwischen 0,24 und 2,74  $mmol \cdot l^{-1}$  (15 und 170  $mg \cdot l^{-1}$ ) variiert. Per REACTION werden in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration (Tab. 3.2) entsprechend der Gleichungen 3.2 bis 3.5 Sulfat, Chlorid, Alkali- und Erdalkali-Ionen hinzu-gefügt. Dabei wird  $Na^+ : K^+$  und  $Ca^{2+} : Mg^{2+}$  in den Verhältnissen 17:1 bzw. 3:1 eingegeben. Der pH-Wert wird durch die Lösung eines Gemischs aus Calcit und Dolomit im Verhältnis von 0,515:1 mit der vereinfachten Summenformel  $[Ca_{0,67}Mg_{0,33}CO_3]$  eingestellt. Aus dem pH-Wert und der Hydrogenkarbonatkonzentration kann der  $pCO_2$  ermittelt werden (Abb. 3.7). Der  $pO_2$  wird auf 0,15 atm ( $\log pO_2$  -0,82) gesetzt.

In der Abbildung 3.8 werden die modellierten und gemessenen Werte für Sulfat und Chlorid in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration sowie die Calcium- bezogen auf die Magnesium-konzentration vergleichend gegenübergestellt. Erwartungsgemäß wird die Sulfat- und Chlorid-konzentration durch das Modell gut abgebildet. Lediglich im gemessenen Grundwasser der GWM 210, 214 und 224 ist die Konzentration von Sulfat bezogen auf die Nitratkonzentration gegenüber den modellierten Werten erhöht. So weichen die modellierten von den in der GWM 224 gemessenen Werten bezüglich der Sulfat- und Chloridkonzentration um bis zu 1 bzw. 1,3  $mmol \cdot l^{-1}$  ab. Eine deutlich geringere Abweichung in der berechneten Sulfatkonzentration von bis zu 0,5  $mmol \cdot l^{-1}$  weisen die modellierten Werte gegenüber den untersuchten Grundwasserana-lysen für die GWM 210 und 214 auf. Die modellierten Calcium- und Magnesiumkonzentrationen geben aufgrund der großen Messwertstreuung lediglich mittlere Verhältnisse wieder.

In der Abbildung 3.9 ist die Konzentration der Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium ge-gen die Nitratkonzentration aufgetragen. Entsprechend der Modellvorstellung zeigen die berech-neten Erdalkali-Ionenkonzentrationen keine von dem  $NO_3^- : NH_4^+$ -Verhältnis abhängige Entwick-lung. Dahingegen können große Unterschiede in der Calcium- und Magnesiumkonzentration bei unterschiedlichen Kohlendioxidpartialdrücken festgestellt werden. Durch Variation des  $pCO_2$  kann das Modell die durch die Messwerte vorgegebene Spannbreite der Erdalkali-Ionenkonzen-tration berechnen. Die Erdalkali-Ionenkonzentration, insbesondere die Calciumkonzentration ist ein Parameter, der durch sehr unterschiedliche Prozesse beeinflusst wird. So wirken sich Fakto-

ren wie Art und Intensität des Stoffeintrags durch die Düngung in das Grundwasser, der  $p\text{CO}_2$  der Bodenluft, der pH-Wert der Lösung und das Verhältnis zwischen Calcium- und Magnesiumkonzentration in der Kalkdüngung direkten auf die Calciumkonzentration im oberflächennahen Grundwasser aus. Neben der Calciumkonzentration spiegelt die im Rahmen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts maßgeblich durch den  $p\text{CO}_2$  der Bodenluft und den pH-Wert der Lösung indirekt bestimmte Hydrogenkarbonatkonzentration die Art und den Umsatz der in der ungesättigten Zone ablaufenden Prozesse wider. So kann anhand der Vielzahl an Einflussfaktoren, welche auf die Calcium- und Hydrogenkarbonatkonzentration einwirken, die Plausibilität der zugrunde liegenden Vorgehensweise zur Berechnung des oberflächennahen Grundwassers geprüft werden. Dazu wird in der zuvor beschriebenen Modellierung des oberflächennahen Grundwassers mit dem Programm PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999) durch Variation der Nitratkonzentration, des pH-Werts und des  $p\text{CO}_2$  entsprechend der, für die einzelnen Grundwässer gemessenen Parameter die Calcium- und Hydrogenkarbonatkonzentration berechnet.

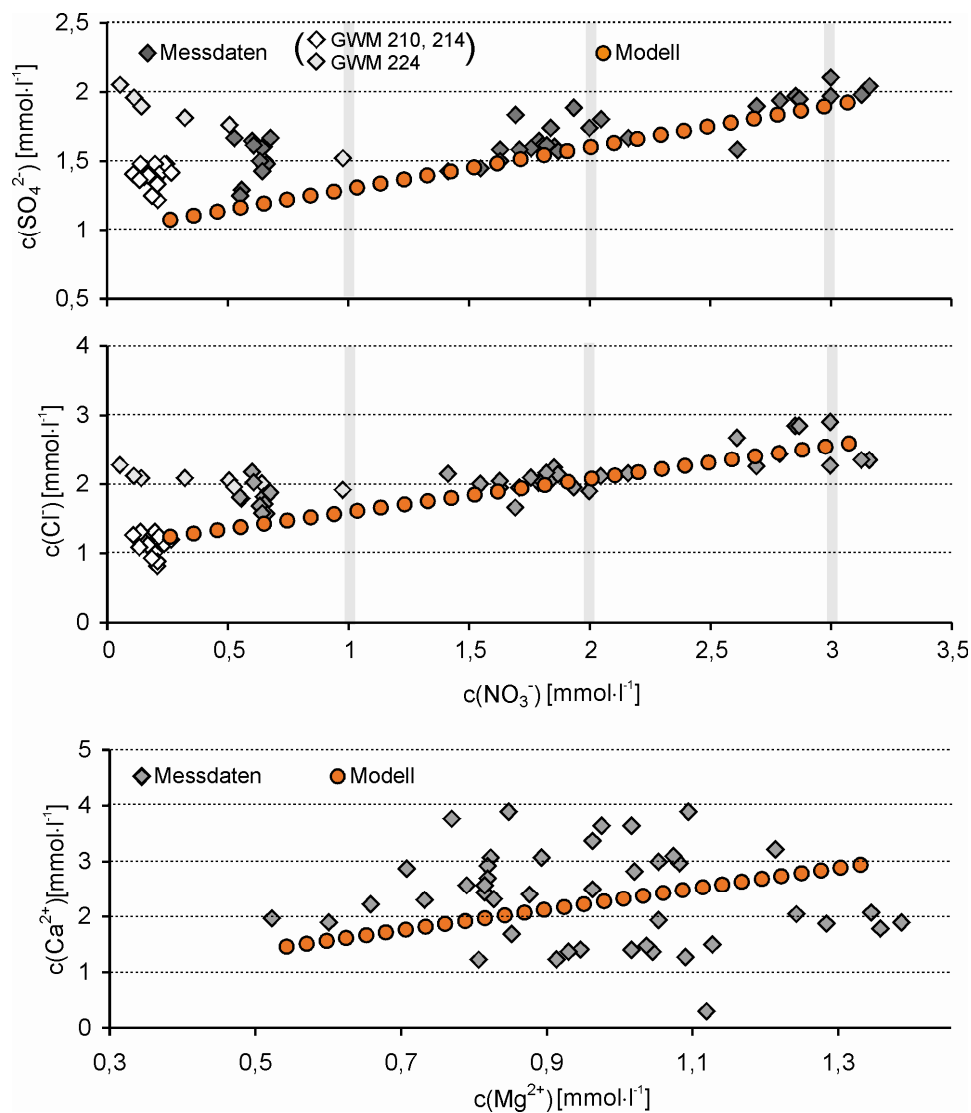


Abb. 3.8: Korrelation der gemessenen und modellierten Nitratkonzentration mit der Sulfat- und Chloridkonzentration bzw. der Magnesium- mit der Calciumkonzentration im oberflächennahen Grundwasser der Grundwassermessstellen 224, 226, 229, 230 und 234, 210 und 214 im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld.

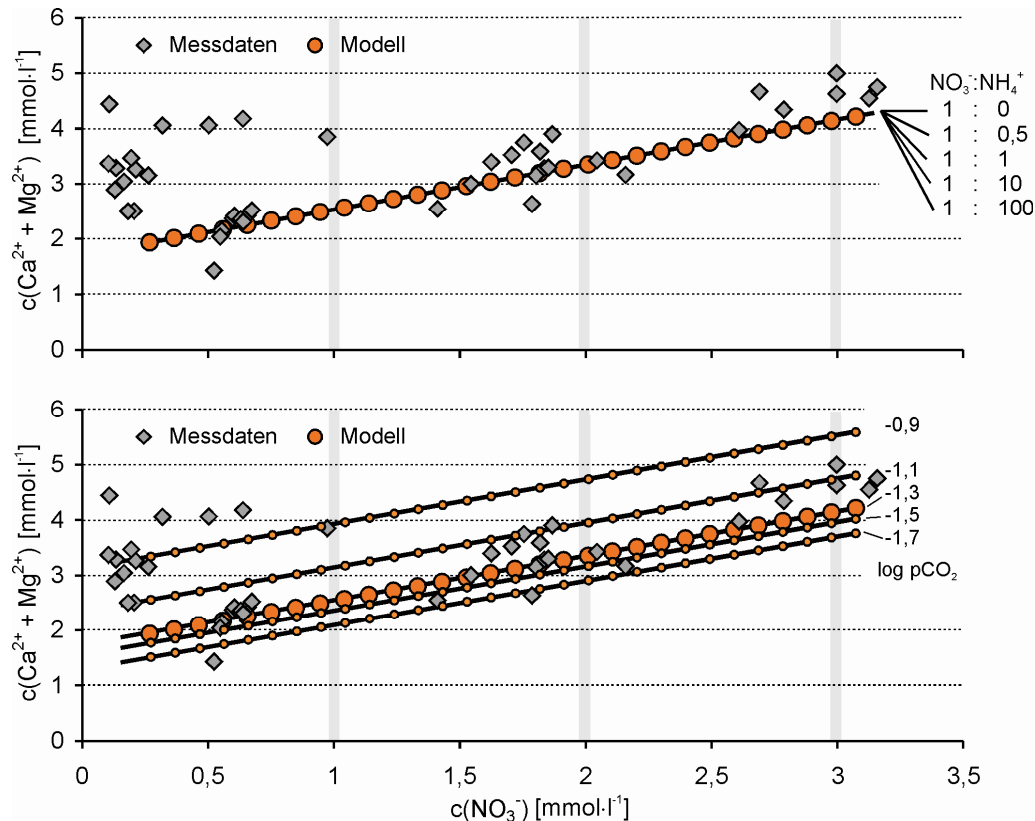


Abb. 3.9: Gemessene und modellierte Erdalkali-Ionenkonzentration aufgetragen gegen die Nitratkonzentration. Im oberen Diagramm wird im Modell das  $\text{NO}_3^-:\text{NH}_4^+$ -Verhältnis und im unteren Diagramm der  $p\text{CO}_2$  variiert.

Die Nitratkonzentration, welche als Schlüsselparameter in die Modellierung des oberflächennahen Grundwassers eingeht, wird für die einzelnen GWM aus der Tabelle 3.2 entnommen. Anhand der Diagramme in der rechten Spalte der Abbildung 3.10 kann der für die Modellierung wichtige  $p\text{CO}_2$ -Wert abgelesen werden. In diesen Diagrammen ist der gemessene pH-Wert in Abhängigkeit von der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration aufgetragen. Funktionen stellen die berechnete, pH-Wert abhängige Entwicklung der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration für unterschiedliche  $p\text{CO}_2$  in der Bodenluft dar. Entsprechend der Lage der Messwerte bezogen auf die berechneten Funktionen unterschiedlicher  $p\text{CO}_2$ -Werte kann dem analysierten Grundwasser jeder GWM ein  $p\text{CO}_2$  (Wert oder Wertebereich) zugeordnet werden. So liegen die Grundwässer der GWM 229, 226, 230 und 234 vorwiegend auf der für einen  $p\text{CO}_2$  von 0,04 atm ( $\log p\text{CO}_2$  -1,4) berechneten Funktion. Dahingegen wird den Messwerten der GWM 224, 210 und 214 ein deutlich höherer  $p\text{CO}_2$ -Bereich zwischen 0,079 und 0,04 atm ( $\log p\text{CO}_2$  -1,1 bis -1,4) zugeordnet.

Die modellierten und gemessenen Calcium- und Hydrogenkarbonatkonzentrationen werden für die unterschiedlichen GWM in der linken Spalte der Abbildung 3.10 vergleichend gegenübergestellt. Durch das Modell können die in den GWM 229, 226, 230 und 234 gemessenen Calcium- und  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen mit einer guten Übereinstimmung wiedergegeben werden. Lediglich die Modellergebnisse der für die GWM 224, 210 und 214 berechneten oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit weichen von den gemessenen Werten in der Calciumkonzentration ab.

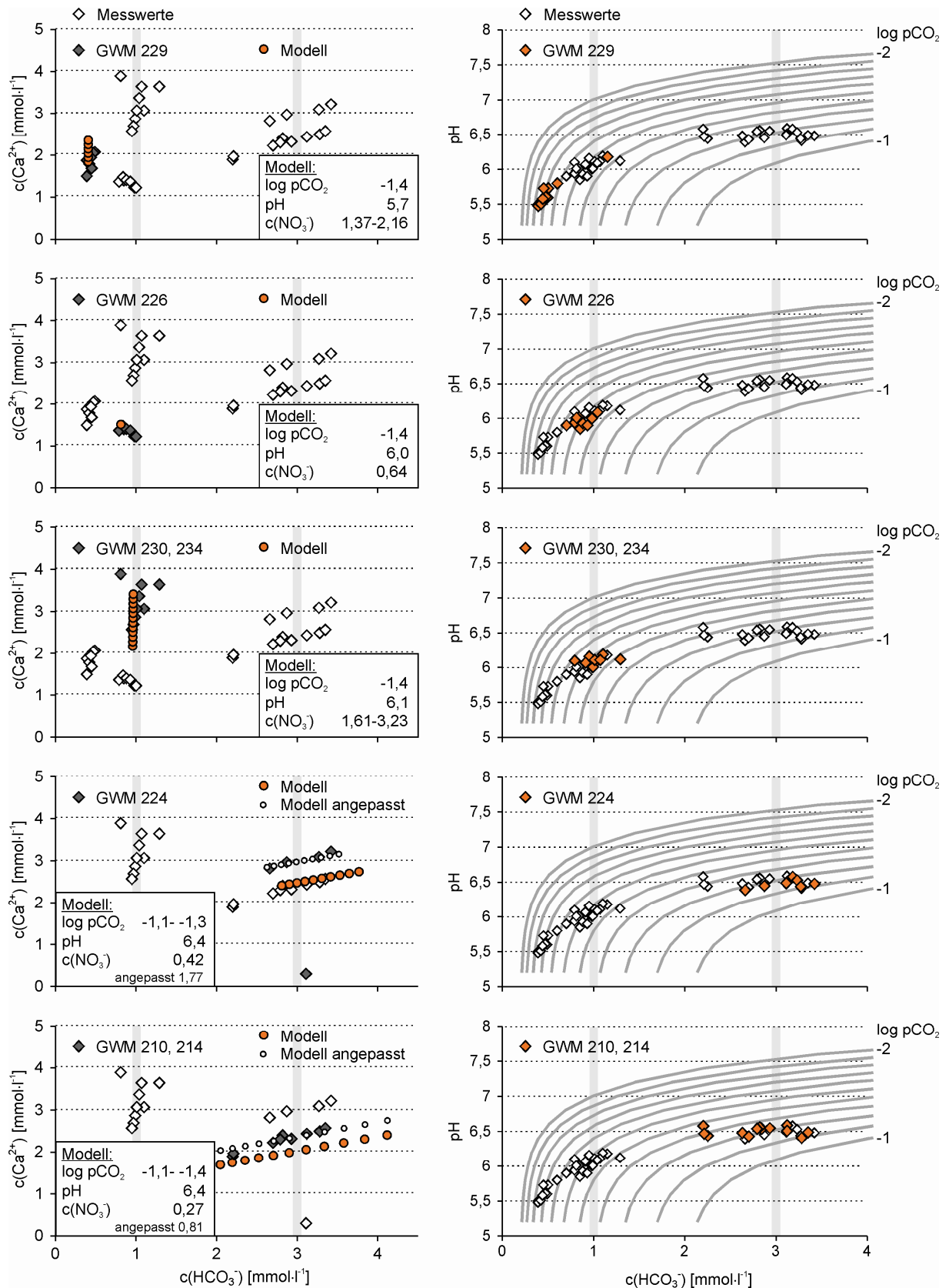


Abb. 3.10: Links: Modellierte und gemessene Calciumkonzentration der Grundwassermessstellen (GWM) 210, 214, 224, 226, 229, 230 und 234 in Abhängigkeit von der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration. Rechts: Der gemessene pH-Wert in Abhängigkeit von der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration für die einzelnen GWM. Die Linien bilden die modellierte Entwicklung des pH-Werts und der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration bei unterschiedlichen Kohlendioxidpartialdrücken ( $p\text{CO}_2$ ) ab ( $c(\text{NO}_3^-)$  in [mmol·l<sup>-1</sup>]).

Die Unterschätzung der Calciumkonzentration durch das Modell in den GWM 224, 210 und 214 ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine vermehrte Nitratreduktion in der ungesättigten Zone zurückzuführen. Die Grundwässer dieser GWM weisen gegenüber den übrigen GWM einen deutlich erhöhten  $p\text{CO}_2$  auf. Vor allem in grundwasserbeeinflussten Böden kommt es unter anoxischen Bedingungen bei der mikrobiellen Umsetzung von organisch gebundenem Kohlenstoff vermehrt zur Reduktion von Nitrat zu Stickstoff oder Ammonium. Bei dieser Reaktion wird  $\text{CO}_2$  freigesetzt, welches den  $p\text{CO}_2$  der Bodenluft erhöht. Neben einem erhöhten  $p\text{CO}_2$ -Wert weisen die GWM 224, 210 und 214 ein zur Sulfatkonzentration hin verschobenes Verhältnis zwischen Sulfat und Nitrat auf (Abb. 3.8, Abb. 3.11). Auch diese Irregularität in der Grundwasserbeschaffenheit lässt eher auf eine Reduktion von Nitrat und damit eine Verminderung der Nitratkonzentration im Sickerwasser, als auf einen hinsichtlich der Calciumkonzentration veränderten Stoffeintrag schließen. Ausgehend von der Annahme, dass die Nitratkonzentration im beprobten oberflächennahen Grundwasser durch Reduktion vermindert worden ist, muss die in dem Modell vorgegebene Nitratkonzentration um den Wert korrigiert werden, der bei der Reduktion dem System entzogen wurde. Dazu wird bei konstanter Sulfatkonzentration die Nitratkonzentration der in den GWM 224, 210 und 214 beprobten Grundwässer dahingehend verschoben, dass die in der Abbildung 3.11 aufgetragenen Messwerte auf der modellierten Kurve liegen. Der so veränderte Eingangswert für die GWM 224 wird von 0,42 auf 1,77  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (25,7 auf 110  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und für die GWM 210, 214 von 0,27 auf 0,81  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (17 auf 50  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) korrigiert und in das Modell eingesetzt. Das Ergebnis dieser veränderten Modellierung ist in der Abbildung 3.10 grafisch dargestellt. Durch die Korrektur der Nitratkonzentration kann die gemessene Calciumkonzentration durch das Modell wiedergegeben werden.

### 3.3.5 Modellierung der Uferfiltratzusammensetzung

Mit dem infiltrierenden Oberflächenwasser (Uferfiltrat) gelangen wasserwirtschaftlich relevante Stoffe in gelöster Form in den hydraulisch angebundenen Grundwasserleiter. Die Beschaffenheit des Oberflächenwassers hängt dabei maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung des infiltrierenden oder zuströmenden Grund- bzw. Oberflächenwassers<sup>38</sup>, der geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung der durchströmten geologischen Formationen, der Landnutzung im Einzugsgebiet und der chemischen Zusammensetzung der eingeleiteten Abwässer ab. Im Reak-

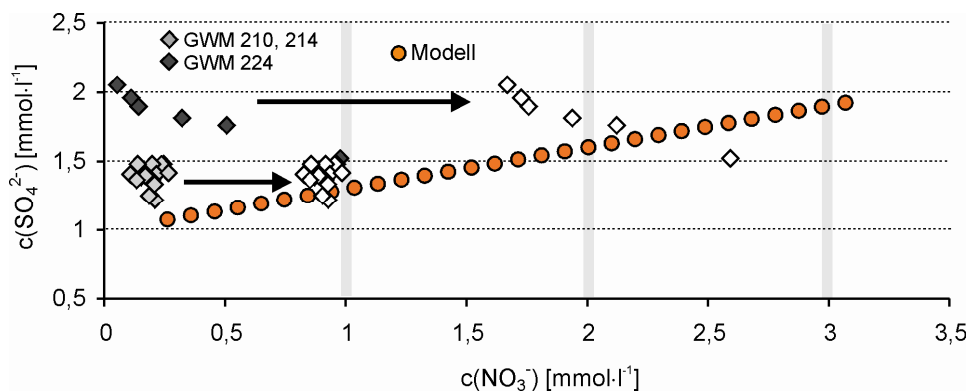


Abb. 3.11: Korrektur der Nitratkonzentration anhand der modellierten Sulfatkonzentration für die Grundwassermessstellen (GWM) 224, 210 und 214.

<sup>38</sup> infiltrierendes Grundwasser, Direktabfluss, Fließgewässer



tionskontakt zwischen Oberflächenwasser und durchströmten Flusssediment kann es beispielsweise zur Lösung oder Fällung von Feststoffphasen kommen. Über den Direktabfluss auf landwirtschaftlichen Flächen in Gewässernähe können Stoffe wie Nitrat oder Sulfat eingetragen werden. Auch jahreszeitlich bedingte Schwankungen aufgrund von Dünge- und Wachstumsperioden oder Temperaturunterschieden können sich auf die Beschaffenheit des Oberflächenwassers auswirken. Abwässer aus der Industrie und Landwirtschaft werden nach der Aufbereitung in Kläranlagen z.T. in Flüsse eingeleitet. Durch die große Spannbreite an gelösten Wasserinhaltsstoffen bilden v.a. kommunale Abwässer einen schwer zu erfassenden Einflussfaktor bei der Bestimmung der Uferfiltratbeschaffenheit.

In diesem Zusammenhang werden die für die Modellierung der Uferfiltratbeschaffenheit relevanten Parameter wie Temperatur, pH, TIC (total inorganic carbon), DOC (dissolved organic carbon), gelöster Sauerstoff, Nitrat-, Chlorid- und Sulfatkonzentration durch Messwerte oder plausible Schätzwerte vorgegeben. In einigen Fällen kann über die Chloridkonzentration die Alkali-Ionenkonzentration entsprechend der für das oberflächennahe Grundwasser entwickelten Vorgehensweise bestimmt werden. Dabei wird das Verhältnis zwischen  $\text{Na}^+:\text{K}^+$  anhand von Messwerten abgeleitet. Gleichmaßen kann die Konzentration der gelösten Erdalkalimetalle über die Berechnung der Ladungsbilanz in der Lösung ermittelt werden. Anders als bei der Bestimmung der Calcium- und Magnesiumkonzentration im oberflächennahen Grundwasser, wird hierbei die Hydrogenkarbonat- und Karbonatkonzentration in die Berechnung einbezogen. Das Verhältnis zwischen  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$  kann ebenfalls aus Messwerten abgeleitet werden.

### 3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Bei der reaktiven Stofftransportmodellierung wird die hydrogeochemische Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit von der Grundwasseroberfläche entlang der Fließstrecke bis zum Förderbrunnen berechnet. Voraussetzung hierfür ist die zeit- und ortsspezifische Bestimmung des Stoffeintrags über das Sickerwasser und Uferfiltrat in den Grundwasserleiter. Während das oberflächennahe Grundwasser maßgeblich durch den Stoffeintrag über die Düngung und Deposition sowie die in der ungesättigten Zone ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse beeinflusst wird, ist die chemische Zusammensetzung des Uferfiltrats eine Funktion des Stoffeintrags durch das infiltrierende Grundwasser, den Direktabfluss und den Zufluss von Fließgewässern.

Für die Modellierung des oberflächennahen Grundwassers wird der Stoffeintrag als ein Prozess abstrahiert, der lediglich in der Intensität, jedoch nicht in seiner Qualität variiert. Unter dieser Voraussetzung liegen die Wasserinhaltsstoffe unabhängig von der Intensität des Stoffeintrags in definierbaren Ionenkonzentrationsverhältnissen vor. So können wasserwirtschaftlich relevante Parameter wie die Sulfat-, Chlorid-, Alkali- und Erdalkali-Ionenkonzentration anhand von linearen Beziehungen in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration im Stoffeintrag bestimmt werden. Die zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentration im oberflächennahen Grundwasser wird dabei auf der Grundlage von Stickstoffüberschussbilanzierungen mittels bundeslandspezifischer Standardkurven abgeschätzt. Im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wird der pH-Wert durch die Lösung oder Fällung von Karbonaten und die Lösung oder Entgasung von Kohlendioxid in Abhängigkeit vom  $\text{pCO}_2$  eingestellt.

Die Modellierung des oberflächennahen Grundwassers erfolgt unabhängig vom Bodentyp. Diese Vereinfachung wirkt sich insbesondere beim Stoffeintrag in Gebieten mit verschiedenen Bodentypen und Landnutzungsarten auf die Grundwasserbeschaffenheit aus. So können variierende Tongehalte in den Böden die „Stoffauswaschung“ u.a. bezüglich der Kalium- und Cal-

ciumkonzentration maßgeblich beeinflussen. In staunassen, semiterrestrischen Böden wird unter anoxischen Bedingungen Nitrat zu elementarem Stickstoff reduziert und dem System durch Entgasung entzogen. Dementsprechend weisen neu gebildete Grundwässer unter solchen Böden im Gegensatz zu terrestrischen Böden eine deutlich erniedrigte Nitratkonzentration auf. Aber auch Unterschiede im Stoffeintrag z.B. durch die standort- und pflanzenspezifische Düngung können Veränderungen der Stoffkorrelationen im oberflächennahen Grundwasser nach sich ziehen.

Landnutzungsspezifische Unterschiede im Stoffeintrag werden im vorliegenden reaktiven Stofftransportmodell durch die Variation des Nitratsintrags realisiert. Dabei ändert sich die Intensität des Stoffeintrags, jedoch nicht die für die Modellierung ermittelten Stoffkorrelationen. Änderungen der Ionenkonzentrationsverhältnisse durch unterschiedliche Landnutzungen können bei einer verbesserten Datenlage zu einem späteren Zeitpunkt in das Modell implementiert werden.

Vor dem Hintergrund einer sehr begrenzten Datengrundlage zum Stoffeintrag in das Grundwasser stellt die Ableitung von Stoffkonzentrationsverhältnissen im oberflächennahen Grundwasser eine robuste Methode zur Beschreibung der mittleren Beschaffenheitsentwicklung dar. Durch die weitgehend automatisierte Modellierung der oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit anhand weniger Parameter (pH-Wert,  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration) werden eine einfache Eingabestruktur sowie kurze Rechenzeiten erzeugt.

Im Gegensatz zum oberflächennahen Grundwasser kann die Beschaffenheit des Uferfiltrats aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren im Modell nicht durch Stoffkorrelationen, Gleichgewichte und Umsätze berechnet, sondern muss in allen wasserwirtschaftlich relevanten Parametern vorgegeben werden. Durch diese Vorgehensweise kann das Uferfiltrat einerseits in seiner Beschaffenheitsentwicklung exakt abgebildet werden. Andererseits wird für die Modellierung eine gute Datengrundlage vorausgesetzt. Datenreihen zur Beschaffenheit des Oberflächenwassers sind wie im Fall des Rheins in ausreichender Form vorhanden, während kleinere Fließ- oder Oberflächengewässer nur teilweise oder nicht untersucht worden sind. So hängt die Spezifikation des Uferfiltrats maßgeblich von der vorliegenden Datengrundlage ab. Nachteilig wirkt sich die Menge an benötigten Daten auf die Komplexität der Eingabestruktur aus. So müssen bei der Berechnung des Uferfiltrats zu jedem Zeitschritt alle wasserwirtschaftlich relevanten Parameter des Oberflächenwassers vorgegeben werden.

## Literatur

- Adam, C./ Gläßer, W./ Hölting, B. (2000): Hydrogeologisches Wörterbuch.- Stuttgart.
- Andersen, L.J./ Kristiansen, H. (1984): Nitrate in Groundwater and Surface Water Related to Land Use in the Karup Basin, Denmark.- In: Env. Geol. 5/4, S. 207-212.
- Appelo, C.A.J./ Postma, D. (1994): Geochemistry, groundwater and pollution.- Rotterdam.
- Ball, J.W./ Nordstrom, D.K. (1991): User's Manual For Wateq4f, With Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases For Calculating Speciation Of Major, Trace and Redox Elements in Natural Waters.- U.S. Geological Survey Open-File Report 91-183.
- Beilke, S./ Uhse, K. (1999): Jahresbericht 1998 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes.- 66/99 ISSN 0722-186X.

- Danert, S./ Hanelt, P./ Helm, J. [Hrsg.] (1993): *Urania Pflanzenreich, Blütenpflanzen*: Bd. 3.- Freiburg.
- Deer, W.A./ Howie, R.A./ Zussmann, J. (1996): *An Introduction of the Rock-Forming Minerals*.- 2. Aufl., New Zealand.
- Fitts, C.R. (2002): *Groundwater Science*.- San Diego.
- Galloway, J.N./ Likens, G.E./ Edgerton, E.S. (1976): Acid precipitation in the northeastern United States: pH and acidity.- In: *Science* 194, S. 722-724.
- Gauger, T./ Hanel, H-D./ Rösemann, C./ Dämmgen, U./ Bleeker, A./ Timmermanns, R.M.A./ Builtjes, P.J.H./ Dyuzer, J.H. (2008): *National Implementation of the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (Effects)*.- Abschlussbericht FKZ 20463252, Dessau.
- Haas, G./ Bach, M./ Zerger, C. (2005): Landwirtschaftsbürtiger Stickstoff- und Phosphor-Bilanzsalden.- In: *LÖBF Mitteilungen* 2, S. 45-49.
- Hansen, C./ van Berk, W. (2004): Retracing the development of raw water quality in water works applying reactive controlled material flux analyses.. In: *Aqu. Sci.* 66, S. 60-77.
- Kölle, W. (2001): *Wasseranalysen richtig beurteilen*.- Weinheim.
- Köster, W./ Severin, K./ Möhring, D./ Ziebell, H.-D. (1988): Stickstoff-, Phosphor- und Kaliumbilanzen landwirtschaftlich genutzter Böden der Bundesrepublik Deutschland von 1950 - 1986.- In: *Landwirtschaftskammer Hannover - landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln* [Hrsg.].
- LANUV (2009): *Umweltindikatoren NRW*.- In: <http://lanuv.nrw.de/umweltindikatoren-nrw/index.php?indikator=18&mode=indi> [Stand 2009].
- Müller, T. (1999): *Wörterbuch und Lexikon der Hydrogeologie*.- Berlin.
- Nieder, H. (1985): Stehen Grundwassergüte und menschliche Gesundheit im Zielkonflikt mit der Bodenfruchtbarkeit und Stickstoff-Düngung?– In: Nieder, H./ Kuntze, H./ Heyns, K./ Obermann, P./ Kohlmeyer, M. [Hrsg.]: *Nitrat im Grundwasser: Herkunft, Wirkung und Vermeidung*.- Weinheim.
- Parkhurst, D.L./ Appelo, C.A.J. (1999): *User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculation*.- U.S. Geological Survey Water-Resource Investigations Report 99-4259.
- Pöppinghaus, K. (1994): *Abwassertechnologie: Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer*.- In: *Forschungseinrichtung für Wasser- und Reststofftechnologie FIP Institut Pöppinghaus GmbH* [Hrsg.], 2. Aufl., Berlin.
- Rösler, H. J. (1991): *Lehrbuch der Mineralogie*.- Leipzig.
- Rowell, D.L. (1994): *Bodenkunde - Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungen*.- Berlin.
- Scheffer, F./ Schachtschnabel, P. (2002): *Lehrbuch der Bodenkunde*.- 15.Aufl., Heidelberg.
- Sigg, L./ Stumm, W. (1994): *Aquatische Chemie - Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*.- Zürich.

- Strebel, O./ Böttcher, J./ Eberle, M./ Aldag, R. (1988): Quantitative und Qualitative Veränderungen im A-Horizont von Sandböden nach Umwandlung von Dauergrünland in Ackerland.- In: Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 151, S. 357-364.
- Stumm, W./ Morgan, J.J./ Schnoor, J.L. (1983): Saurer Regen, eine Folge der Störung hydrogeochemischer Kreisläufe.- In: Naturwissenschaften 70, S. 216-223.
- UBA (2009): Umweltdaten Deutschland - Struktur der Flächennutzung - Ausgabe 2007.- In: <http://www.umweltbundesamt-umwelt-deutschland.de/umweltdaten> [Stand 2009].
- UBA (2007): Umweltdaten Deutschland - Auswahl aus dem Umwelt-Kerindikatoren System des Umweltbundesamts - Ausgabe 2007.- Rossau.
- Wellmer, F.-W./ Becker-Platen, J.D. (1999): Mit der Erde leben - Beiträge Geologische Dienste zur Daseinsvorsorge und nachhaltigen Entwicklung.- Berlin.
- Wodsak, H.-P./ Wissmann, H.-J./ Mester, F., Anders, S./ von Kumatowski, B. (2008): Wichtige Zahlen - Düngemittel · Produktion, Markt, Landwirtschaft.- In: Industrieverband Agrar e.V. [Hrsg.], online: <http://www.duengung.net> [Stand 2009].
- Würfel, T./ Pfeleiderer, H./ Zeller, M. (1998): Güllendüngung im Ackerbau.- In: Landesanstalt für Pflanzenbau Forchheim [Hrsg.] Merkblätter für die Umweltgerechte Landbewirtschaftung 15, 2. Aufl., online: <http://www.landwirtschaft-mlr.baden-wuerttemberg.de> [Stand 2009].

#### Richtlinie und Verordnungen

- Richtlinie 91/676/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigungen durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen
- Bundes-Immissionsschutzgesetz (1974) Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (BImSchG) vom 15. März 1974, Neufassung von 26. September 2002
- Düngeverordnung Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (DüngeV) vom 26. Januar 1996
- Abwasserverordnung Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (AbwV) vom 21. März 1997

#### Forschungsberichte

- IWW (2009): Ein Prognosewerkzeug zur Berechnung der Nitratausbreitung in wasserwirtschaftlich genutzten Grundwasserleitern (WaWi-Prog) - 2. Zwischenbericht.- Mühlheim an der Ruhr.
- IWW (2008): Ein Prognosewerkzeug zur Berechnung der Nitratausbreitung in wasserwirtschaftlich genutzten Grundwasserleitern (WaWi-Prog) - 1. Zwischenbericht.- Mühlheim an der Ruhr.

## 4 Geochemische Prozesse

### 4.1 Thermodynamische Aspekte geochemischer Prozesse

Die Beschreibung der Grund- und Rohwasserbeschaffenheitsentwicklung in der Zeit erfordert eine Betrachtung der im Grundwasserraum ablaufenden geochemischen Prozesse. Für die modellbasierte Berechnung wasserwirtschaftlich relevanter Parameter muss daher untersucht werden, welche Reaktionen, wie zusammenwirken und inwiefern sich diese auf die Entwicklung der Wasserbeschaffenheit auswirken. Grundlage hierfür ist die Bestimmung der wesentlichen Kontrollmechanismen. Appelo & Postma (1994) unterscheiden in diesem Zusammenhang thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Reaktionssysteme.

Der thermodynamische Gleichgewichtsansatz (Kapitel 2) bildet ein grundlegendes Ordnungsprinzip u.a zur mathematischen Beschreibung von geochemischen Prozessen. Die Richtung und der Umsatz aller in dem aquatischen System ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen werden durch das Massenwirkungsgesetz und die thermodynamisch basierten Gleichgewichtskonstanten bestimmt (Sigg & Stumm 1994). Dieser Ansatz ist jedoch auf Grundwassersysteme beschränkt, in denen sich das Gleichgewicht aller Reaktionen für das gesamte System („global equilibrium“) einstellt. Bantley & Conrad (2008) beschreiben diesen Zustand als ein Stadium, in dem das chemische Potential jeder Systemkomponente in allen Phasen im gesamten System gleich ist. In einem durch den Stoffeintrag angetriebenen, natürlichen Grundwassersystem kommt es jedoch nicht zur spontanen Einstellung eines „globalen“ Gleichgewichtszustands. Vielmehr stellt sich das Gleichgewicht im Reaktionskontakt mit den Feststoffphasen entlang der Fließstrecke ein. So befindet sich das System als Ganzes im Ungleichgewicht, während lokal der Gleichgewichtszustand erreicht wird („local equilibrium assumption“). Zur Berechnung des „local equilibrium“ wird das Grundwassersystem in Teilbereiche untergliedert, in denen sich das Reaktionsgleichgewicht innerhalb der Zeit einstellt, die zum Durchströmen des Teilbereichs benötigt wird (Knapp 1989, Bahr & Rubin 1987, Valocchi 1985). Damit können auch solche Prozesse als Gleichgewichtsreaktionen näherungsweise berechnet werden, die nicht spontan, sondern innerhalb einer durch die räumliche Diskretisierung vorgegebenen Zeit ablaufen.

Der Gleichgewichtsansatz untersucht den Anfangs- und Endzustand von Systemen. Dabei ist der Mechanismus, durch den das System von einem Zustand in den anderen überführt wird oder die Zeit, welche dafür benötigt wird, unbedeutend (Moore & Pearson 1981). Demgegenüber steht die mathematische Beschreibung von geochemischen Prozessen durch reaktionskinetische Gesetzmäßigkeiten. Die Kinetik gibt Aufschluss über die Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsmechanismus (Appelo & Postma 1994, Sigg & Stumm 1994). Mit Hilfe von Umsatzraten wird beschrieben, wie schnell eine Reaktion abläuft und nach welcher Zeit diese den Gleichgewichtszustand erreicht. Läuft die Reaktion jedoch mit einer sehr geringen Geschwindigkeit ab, so verweilt das System während dieser Zeitspanne in einem metastabilen Zustand (Kubicki 2008). Durch den Reaktionsmechanismus wird festgelegt, welche metastabilen Zwischenprodukte (Spezies) gebildet werden. Anders als beim Gleichgewichtsansatz stellt sich in einem kinetisch beschriebenen Reaktionssystem in den Teilbereichen entlang der Fließstrecke nur partiell das Gleichgewicht („partial equilibrium“) ein. Lewis et al. (1961) beschreiben das „partial equilibrium“ als einen Zustand, bei dem ein Teil der Reaktionen den Gleichgewichtszustand erreicht, während ein oder mehrere Reaktionen in einem metastabilen Zustand verweilen.

Der Übergang eines Reaktionssystems von einem Zustand in einen anderen wird durch Rau (1977) anhand von reversiblen und irreversiblen Prozessen beschrieben. Kann ein Prozess durch Änderung der Randbedingungen umgekehrt werden und entspricht der dadurch erreichte Zustand dem Ausgangszustand vor der geochemischen Alteration, so gilt der Prozess als reversibel. Irreversible Reaktionen sind dagegen Prozesse, die auch durch Änderung der Randbedingungen nicht umkehrbar sind. Dementsprechend bewirken irreversible Prozesse eine andauernde Veränderung des Systems.

Angetrieben durch den Stoffeintrag über das Sickerwasser reagiert das durch den Grundwasserleiter strömende Wasser mit den, im Feststoffgerüst entlang der Fließstrecke inhomogen verteilten Feststoffphasen. Dabei stellt sich entsprechend des „local equilibrium“-Ansatzes in den Teilbereichen entlang der Fließstrecke der thermodynamische Gleichgewichtszustand ein. Dadurch dass die Zwischenprodukte der kinetisch kontrollierten Reaktionen auf die gleichgewichtseinstellenden Prozesse einwirken, wird das sich lokal ausbildende „partial equilibrium“ maßgeblich durch die Umsatzraten dieser bestimmt.

Die integrierte Modellierung der irreversiblen Reaktion von im Grundwasser gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen wurde anhand des Wassergewinnungsgebiets „Auf dem Grind“, Düsseldorf (Stadtwerke Düsseldorf AG) in Kübeck et al. (2009) vorgestellt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Wasserinhaltsstoffe im Uferfiltrat mit den in der hyporheischen Zone<sup>39</sup> und im Grundwasserleiter vorliegenden Feststoffphasen reagieren. So kann eine Belastung des infiltrierenden Oberflächengewässers v.a. durch gelöste organische Kohlenstoffverbindungen zu einer zeitverzögerten Mobilisierung von wasserwirtschaftlich relevanten Stoffen wie Mangan führen.

Am Beispiel des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“, Krefeld wird im Folgenden sowie in Kübeck et al. (2010) ein reaktionskinetischer Ansatz vorgestellt, mit dessen Hilfe der irreversible Abbau von feststoffgebundenen organischen Kohlenstoffverbindungen in Grundwassersystemen modellbasiert berechnet werden kann. Dazu wird die chemisch-thermodynamisch basierte Modellierung der Speziesverteilung im Gleichgewicht mit Mineral- und Gasphasen mit einer doppelten Michaelis-Menten-Kinetik gekoppelt. Die zur Beschreibung der Reaktionskinetik benötigten Umsatzraten werden aus routinemäßig durch den Wasserversorger erhobenen Daten zur Grundwasserbeschaffenheit abgeleitet. Anhand von Messwerten zur Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit im Raum und in der Zeit wird der Ansatz auf Plausibilität geprüft.

## 4.2 Ableitung der Reaktivität von organisch gebundenem Kohlenstoff

Der reaktive Transport redoxsensitiver Grundwasserinhaltsstoffe wie Nitrat, Sulfat, Eisen oder Mangan wird u.a. durch die Verfügbarkeit von Reduktionsmitteln wie Pyrit und organisch gebundenen Kohlenstoff im Grundwasserleiter entscheidend beeinflusst. So werden beispielsweise hohe Nitratreinträge aus der landwirtschaftlichen Flächennutzung in vielen Lockergesteinsgrundwasserleitern durch organisch gebundenen Kohlenstoff über die Zwischenstufe  $\text{NO}_2^-$  in molekularen Stickstoff  $\text{N}_{2(\text{aq})}$  oder  $\text{NH}_4^+$  überführt (Appelo & Postma 1994, Matthess et al. 1992, Trudell et al. 1986, Obermann 1985, 1981). Bei einem, entsprechend der im Grundwasser gelösten Oxidationsmittelkonzentration, hohen Umsatz von Reduktionsmittel stellen sich reduzierende Verhältnisse ein (Sigg & Stumm 1989). Da die Mobilität u.a. von wasserwirtschaftlich relevanten Stoffen wie Eisen, Mangan und Arsen im Grundwasser maßgeblich von den vorherrschenden

---

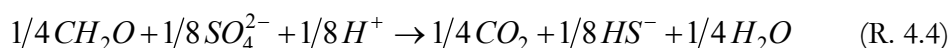
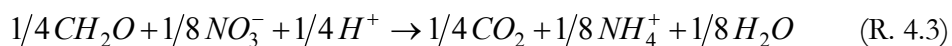
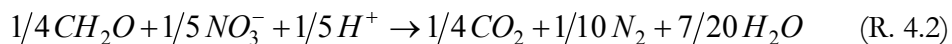
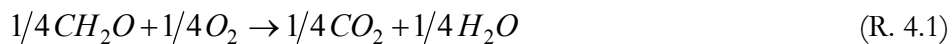
<sup>39</sup> Die hyporheische Zone ist der Bereich in dem das Oberflächenwasser mit dem Grundwasser wechselwirkt.

Redoxverhältnissen sowie dem pH-Wert der wässrigen Lösung bestimmt wird, beeinflussen die im Grundwasserleiter ablaufenden Redoxreaktionen die Beschaffenheit des Grundwassers und damit die Rohwasserqualität.

#### 4.2.1 Redoxzonierung von Grundwasserleitern

Organisch gebundener Kohlenstoff ist neben Pyrit das wichtigste Reduktionsmittel in natürlichen Grundwassersystemen. Im Grundwasserleiter liegt der organisch gebundene Kohlenstoff sowohl feststoffgebunden (OC) als auch in gelöster Form (DOC: dissolved organic carbon) vor (Buckau et al. 2000). DOC wird durch Zersetzungsprozesse aus der Bodenzone ausgewaschen und mit dem Sickerwasser in die gesättigte Zone transportiert. Während DOC zum Großteil aus Fulvin- und Huminsäuren besteht, kommt OC in sehr unterschiedlichen Verbindungen wie Pflanzenresten, Holz, Torf, Lignit oder/und Huminsäuren vor (Matthess et al. 1992).

OC reagiert vorzugsweise mit dem im Grundwasser gelösten Sauerstoff ( $O_{2(aq)}$ ), Nitrat und Sulfat. Die Reaktivität des OC variiert dabei zwischen dem gut abbaubaren rezenten OC und einer geringen Reaktivität von Lignit und Kohle (Appelo & Postma 1994, Meyer et al. 1987, Westrich & Berner 1984). Die Oxidationsmittel Sauerstoff, Nitrat und Sulfat werden mit dem Sickerwasserstrom aus der Bodenzone in den Grundwasserraum eingetragen und gelangen entlang der Fließstrecke in Reaktionskontakt mit OC. Es kommt zu Elektronentransferreaktionen, wobei die Oxidations- und Reduktionsreaktionen der beteiligten Partner stets gekoppelt ablaufen. Vom Elektronendonator dem OC werden Elektronen auf die Elektronenakzeptoren, hier den Oxidationsmitteln Sauerstoff, Nitrat-N und Sulfat-S, übertragen (R. 4.1-4.6). Untergeordnet können auch feststoffgebundene Eisen(III)- und Mangan(III/IV)-Verbindungen als Elektronenakzeptoren fungieren.



Der hier vereinfachend durch die Formel  $CH_2O^{40}$  beschriebene OC mit der Oxidationsstufe  $\pm 0$  wird zu Karbonatkohlenstoff der Oxidationsstufe +IV oxidiert. Bei den gekoppelten Redoxreaktionen werden entsprechend der pe- und pH-Verhältnisse molekularer Sauerstoff zu  $O^{II}$  und Nitrat-N mit  $N^{+V}$  über die Zwischenstufen  $N^{+III}$  zu molekularem Stickstoff ( $N^0$ ) reduziert. Bei stärker reduzierenden Bedingungen in der Sulfatreduktionszone kann untergeordnet auch  $NH_4^+$  ( $N^{III}$ ) gebildet werden. Sulfat-S ( $S^{+IV}$ ) reagiert mit OC zu Sulfid-Schwefel ( $S^{II}$ ). Neben Sulfid-Schwefel und Karbonatkohlenstoff treten Disulfid-Schwefel ( $S^I$ ; feststoffgebunden in Pyrit in Gegenwart reduzierbarer  $Fe^{(III)}$ -Phasen (R. 4.5)) und elementarer Schwefel ( $S^0$ ; (R. 4.6)) als Produkte der Sulfatreduktion durch OC in der Redoxspeziesverteilung des Schwefels auf.

<sup>40</sup> Wahlweise kann auch die Redfieldformel zur Beschreibung der chemischen Zusammensetzung des organisch gebundenen Kohlenstoffs genutzt werden.

Im Unterschied zu Protonentransfer- oder Speziierungsreaktionen werden Elektronentransferprozesse durch Sigg & Stumm (1989) als kinetisch gehemmte und mikrobiologisch katalysierte Reaktionssysteme definiert. Entsprechend des Umsatzes an freier Energie findet auf der Fließstrecke zunächst der Abbau des molekularen Sauerstoffs (R. 4.1), anschließend die Denitrifikation (R. 4.2-4.3) und letztlich die Sulfatreduktion (R. 4.4) statt (Froelich et al. 1979). Die Abfolge der Redoxreaktionen führt, wie u.a. Frind (1990) am Beispiel des Fuhrberger Felds beschreibt, zu einer Schichtung von Grundwässern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Junge Grundwässer, in denen Sauerstoff und/oder Nitrat zur Verfügung stehen, überschichten dabei ältere Grundwässer, in denen nur noch Sulfat als Oxidationsmittel vorliegt. Entsprechend des sequentiellen Abbaus entwickelt sich dabei, in Abhängigkeit von der Reduktionskapazität im Grundwasserleiter aus dem oberflächennahen, nitratbelasteten Grundwasser ein sauerstoff- und nitratfreies „Tiefenwasser“.

Der beobachtete sequenzielle Abbau der eingetragenen Oxidationsmittel erfordert eine adäquate Beschreibung des Umsatzes von OC im Modell. Sowohl die Konzentration des jeweiligen Elektronenakzeptors als auch die Menge und Reaktivität des zur Verfügung stehenden Elektronendonators müssen dabei berücksichtigt werden.

#### 4.2.2 Kinetikansatz

In natürlichen aquatischen Systemen wird die Oxidation von OC mikrobiell katalysiert. Daraus ergibt sich eine direkte Beziehung zwischen der Menge an reagierendem OC mit der Wachstumsrate der Mikroorganismen und der Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren. Diese fundamentale Abhängigkeit kann formal mit einer von Monod (1942) vorgeschlagenen Beschreibung kinetischer Prozesse ausgedrückt werden (Gl. 4.1):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot c_S}{K_S + c_S} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Die Umsatzrate  $\mu$  [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] einer Reaktion wird als eine von der Konzentration des umsetzbaren Substrats ( $c_S$  [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]) abhängige Größe beschrieben. Hierbei wird die Umsatzrate durch einen maximalen Umsatz ( $\mu_{\max}$  [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]) begrenzt, der auch bei Zunahme der Substratkonzentration nicht überschritten werden kann und von der Art der abbaubaren Redoxmittel und der Mikroorganismenpopulation abhängig ist (Stumm & Morgan 1981). Die Monodsche Halbsättigungskonstante  $K_S$  entspricht der Substratkonzentration bei 50 % der maximalen Umsatzrate. Als Substrat werden hier alle von Mikroorganismen zu verstoffwechselnden chemischen Verbindungen aufgefasst. Bei den mikrobiell katalysierten Redoxreaktionen (R. 4.1-4.5) sind das sowohl die Elektronenakzeptoren ( $\text{O}_2$ , Nitrat-N, Sulfat-S) als auch der Elektronendonator (OC).

Diesem Ansatz liegt der Gedanke zugrunde, dass der Umsatz der betrachteten Reaktionspartner im Wesentlichen eine Funktion ihrer eigenen Konzentration ist. Für Substratkonzentrationen, bei der der Monod-Term gegen 1 geht, nähert sich der Term einem Abbau nullter Ordnung an (Substratüberschuss). Für Konzentrationen, die einen Monod-Term deutlich kleiner 1 erzeugen, nähert sich der Term einem Abbau erster Ordnung an (Substratmangel).

Bei allen Oxidationsreaktionen des OC (R. 4.1-4.4) sind stets mehrere Substrate beteiligt (Oxidationsmittel und OC), deren Konzentrationen sich auf die Umsatzrate der jeweiligen Redoxreaktion auswirken. Damit handelt es sich um Reaktionen höherer Ordnung. Ihre Umsatzrate kann mit einer multiplikativen Monod-Kinetik beschrieben werden (Odencrantz 1992). Durch die Annahme einer konstanten Bakteriendichte wird die Monod-Kinetik in eine Michaelis-



Menten-Kinetik überführt, mit der die Umsatzrate aus dem Produkt der Monod-Terme für die einzelnen Reaktanden mit der maximalen Umsatzrate berechnet wird (Gl. 4.2) (Schäfer et al. 2007).

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \prod_i \frac{c_i}{K_{S_i} + c_i} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Da lediglich ein Teil des OC metabolisierbar ist, setzt sich der OC-Gehalt aus einem reaktiven und einem refraktären Anteil ( $\text{OC}_{\text{ref}}$ ) zusammen (Puckett & Cowdery 2002, Korom 1992). Mit der doppelten Michaelis-Menten-Kinetik kann mit der Gleichung 4.3 die Umsatzrate für den gelösten Sauerstoff berechnet werden. Für andere Elektronenakzeptoren ist die Gleichung analog zu formulieren.

$$\mu_{\text{O}_{2(\text{aq})}} = \mu_{\max} \cdot \frac{c_{\text{O}_{2(\text{aq})}}}{K_{S(\text{O}_{2(\text{aq})})} + c_{\text{O}_{2(\text{aq})}}} \cdot \frac{(c_{\text{OC}} - c_{\text{OCref}})}{K_{S(\text{OC})} + (c_{\text{OC}} - c_{\text{OCref}})} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Die Umsatzrate  $\mu$  beschreibt, welche Stoffmenge eines Elektronenakzeptors pro Zeit- und Volumeneinheit abgebaut wird. Sie gibt jedoch nicht die molare Menge des dabei umgesetzten Elektronendonators OC an. Entsprechend den Stöchiometrien der Redoxreaktionen müssen die Umsatzraten für die jeweiligen Elektronenakzeptoren mit einem Faktor multipliziert werden, um die Menge des reagierenden OC zu berechnen. Wird OC vereinfachend durch die Formel  $\text{CH}_2\text{O}$ , mit Kohlenstoff in der Oxidationsstufe  $\pm 0$  beschrieben, gilt der Faktor 1,0 für den Umsatz mit Sauerstoff (R 4.1), der Faktor 1,25 für die Denitrifikation (R 4.2) und der Faktor 2,0 für die Sulfatreduktion (R 4.4). Für jede Redoxreaktion wird damit eine Umsatzrate und eine reagierende Stoffmenge an OC pro Zeiteinheit berechnet.

Im Grundwasserleiter läuft die Reaktion von Sauerstoff, Nitrat und Sulfat mit OC entsprechend des jeweiligen Oxidationspotentials als Reaktionssequenz räumlich und zeitlich getrennt ab. So reagiert zunächst der gelöste Sauerstoff mit dem Reduktionsmittel. Vereinfachend wird für die Modellierung angenommen, dass erst wenn die Sauerstoffkonzentration unter einen Schwellenwert von  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $0,03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gesunken ist (anoxisches Milieu nach Berner 1981), der Umsatz von OC durch Nitrat einsetzt. Das System wird analog für Sulfat definiert, so dass die Sulfatreduktion erst dann abläuft, wenn die Nitratkonzentration unter  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  sinkt.

Da in den unterschiedlichen Grundwasserleitern die Zusammensetzung des OC und damit seine Reaktivität stark variieren kann (Matthess et al. 1992), müssen die maximalen Umsatzraten der relevanten Redoxreaktionen für jeden Aquifer systemspezifisch abgeleitet werden. Am Beispiel des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“, Krefeld soll gezeigt werden, wie die Reaktionskinetik von OC aus Grundwasseranalysen abgeleitet und in ein auf chemisch-thermodynamischer Grundlage arbeitendes reaktives Stofftransportmodell implementiert werden kann. Die hierbei abgeleiteten Umsatzraten für OC werden in einem zweiten Schritt als Eingangsparameter in das reaktive Stofftransportmodell implementiert und bilden somit eine wichtige Grundlage zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung des Rohwassers.

#### 4.3 Fallbeispiel „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH)

Das Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld liegt wenige Kilometer südwestlich der Stadt Krefeld in der Niederrheinischen Bucht. Der Porengrundwasserleiter besteht aus bis zu 37 m mächtigen quartären Terrassensanden und -kiesen, die von tertiären Schluffen und Feinsanden

unterlagert werden. Die geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Grundwasserleiters ist im Kapitel 2.3.2 ausführlich beschrieben.

Oberflächennah (bis ca. 16 m u. GOK) ist das Grundwasser sauerstoffhaltig und weist Nitratkonzentrationen von bis zu  $3,23 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf. Im tieferen Bereich des Grundwasserleiters ist das Grundwasser sauerstoff- und nitratfrei, wobei es bis zu  $0,18 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöstes Eisen und bis zu  $7,38 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $450 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) Hydrogenkarbonat enthält.

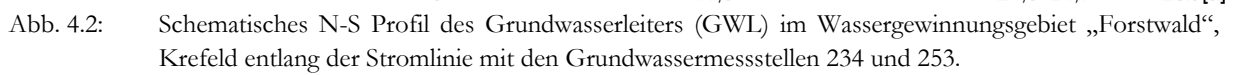
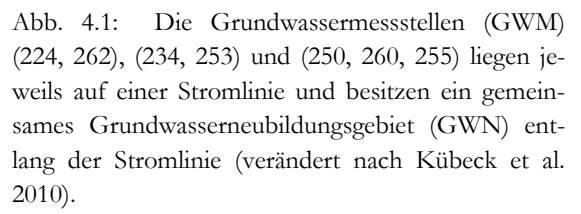
#### 4.3.1 Ableitung der maximalen Umsatzraten für OC

Die maximalen Umsatzraten werden aus der hydrogeochemischen Entwicklung des Grundwassers entlang der Fließstrecke abgeleitet (Konzentrations-Abstands-Beziehung). Die Umsatzraten werden für Temperaturbedingungen von ca.  $10^\circ\text{C}$ , wie sie im Grundwasserraum ganzjährig vorherrschen, berechnet. Aufgrund der bis in Tiefen von ca. 16 m u. GOK reichenden hohen Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff und Nitrat wird davon ausgegangen, dass der reaktive Anteil des DOCs bereits in der ungesättigten Zone aerob abgebaut worden ist. Entsprechend dieser Beobachtung wird für das Modell angenommen, dass alle im Grundwasserraum ablaufenden Redoxreaktionen durch OC und untergeordnet Pyrit erfolgen.

Auf der Grundlage einer Grundwasser-Strömungsmodellierung mit SPRING<sup>®</sup> (delta\_h 2002) werden für mittlere stationäre Verhältnisse alle Grundwassermessstellen (GWM) ermittelt, die entlang einer Stromlinie liegen. Für jede GWM wird entsprechend der Entnahmetiefe und der Neubildungsrate mit dem im Kapitel 2.2.2 vorgestellten Ansatz das Neubildungsgebiet auf der Stromlinie berechnet. Können zwei oder mehrere GWM auf einer Stromlinie einem Neubildungsgebiet zugeordnet werden, so bilden diese eine Gruppe.

Für die zur Ableitung der Umsatzraten herangezogenen GWM wird angenommen, dass sie in dem Teufenbereich verfiltert sind, der gemäß der Modellvorstellung einen OC-Gehalt von mehreren mol pro Liter Porenvolumen aufweist. Solange der Refraktäranteil sehr gering im Vergleich zum Gesamtgehalt an OC ist, kann damit der zweite Term der doppelten Michaelis-Menten-Kinetik (Gl. 4.3) vernachlässigt werden, da er einen Wert nahe 1,0 annimmt. Somit geht nur die Konzentration des Elektronenakzeptors in die Berechnung der maximalen Umsatzrate ein (Abbau nullter Ordnung).

Die Abbildung 4.1 zeigt die Stromlinien entlang derer sich die zu drei Gruppen (I, II, III) zusammengefassten GWM mit den entsprechenden Neubildungsgebieten befinden. Entlang einer Stromlinie strömt das Grundwasser vom Ort der Neubildung bis zum Förderbrunnen und passiert dabei zu bestimmten Zeiten, nach definierten Weglängen und in einer spezifischen Tiefe die einzelnen GWM einer Gruppe (Abb. 4.2). Daraus ergibt sich ein zeitlicher und räumlicher Bezug zwischen den beprobten Grundwässern. Um aus der Änderung der Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen entlang der Fließstrecke auf den Umsatz der Oxidationsmittel schließen zu können, sollte idealerweise ein Grundwasservolumen, welches in der Zeit von einer Grundwassermessstelle zur nächsten verlagert wird, beprobt worden sein. In der Praxis liegen so hoch auflösende Daten jedoch selten vor. Meist wurden die Messstellen einer Gruppe nicht zeitgerecht zum Fließabstand beprobt. Da jedoch die Düngeintensität und damit die Nitrat- und Sulfatkonzentration im Grundwasser in der Zeit schwanken, kann aus den gemessenen Werten die Umsatzrate nicht direkt abgeleitet werden. Vielmehr muss anhand eines Tracers die Konzentration entsprechend der zeitlichen Düngeintensität sowie Verdünnungseffekte durch Dispersion, Diffusion und Neubildung korrigiert werden (Wiedemeier et al. 1996).



In einem ersten Schritt werden die gemessenen Sulfat- und Nitratkonzentrationen anhand der Chloridkonzentrationen normiert. Die chloridnormierten Werte stellen Werte gleicher Düngintensität dar, aus denen dann in einem zweiten Schritt die maximalen Umsatzraten bestimmt werden können.

Die Umsatzraten der Abbaureaktionen können aus den chloridnormierten Konzentrationen der Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat und Sulfat in den GWM einer Gruppe abgeleitet werden. Entlang einer Fließstrecke und bei bekannter Fließzeit ergibt sich die Umsatzrate aus der Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration eines Elektronenakzeptors. Die maximale Umsatzrate einer Redoxreaktion kann damit aus der beobachteten Umsatzrate über die Michaelis-Menten-Gleichung abgeleitet werden. Hierbei muss das Abklingen der Umsatzrate bei sinkender Substratkonzentration berücksichtigt werden. Da die Halbsättigungskonstante  $K_s$  für die einzelnen Reaktionen nicht bekannt ist, wird diese mit einem Wert von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  so definiert, dass bei einer Konzentration des jeweiligen Elektronenakzeptors von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  der Monod-Term  $c_i/(c_i + K_s)$  (Gl. 4.3) kleiner 0,01 [-] wird. Multipliziert mit der maximalen Umsatzrate sinkt die sich daraus ergebende Umsatzrate  $\mu$  auf einen Wert kleiner 1% der maximalen Umsatzrate.

Für die Berechnung der Umsatzrate liegen lediglich Anfangs- und Endkonzentration der Elektronenakzeptoren vor. In Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung des jeweiligen Elektronenakzeptors entlang der Fließstrecke kommt es zu einer Abnahme des Monod-Termwerts und damit der Umsatzrate. Zur Berechnung der maximalen Umsatzrate muss daher der mittlere Wert des Monod-Terms durch Riemann-Integration, einer schrittweisen Berechnung des arithmetischen Mittelwerts, näherungsweise bestimmt werden. Mit dem berechneten mittleren Monod-Termwert und der aus Anfangs- und Endkonzentration bestimmten Umsatzrate kann nun die maximale Umsatzrate bestimmt werden.

#### Sauerstoffzehrung

Da nahezu alle gemessenen Sauerstoffkonzentrationen im Bereich oder unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, wird für die Modellierung der von Ball & Nordstrom (1991) angegebene Wert für die maximale Umsatzrate von  $\mu_{\text{maxO2(aq)}} = 1,57 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  übernommen.

#### Nitratreduktion

Für die Ableitung der maximalen Nitratreduktionsrate durch OC (R. 4.2) werden Daten der Messstellengruppe III verwendet. Das Grundwasser benötigt 12,9 Jahre für die Fließstrecke von der GWM 234 zur GWM 253. In dieser Zeit werden neben  $0,059 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  Sauerstoff auch  $1,97 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  Nitrat reduziert. Der Nitratabbau erfolgt sowohl durch OC als auch durch Pyrit. Bei der Nitratreduktion durch Pyrit werden pro mol Nitrat  $0,357 \text{ mol Fe}^{2+}$  freigesetzt (Kölle 1982). Unter der Annahme, dass die gemessene Eisenkonzentration von  $0,02 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  (GWM 253) aus dem bei der Denitrifikation reagierenden Pyrit stammt, werden  $0,056 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  Nitrat durch Pyrit und  $1,914 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  durch OC reduziert. Die beobachtete Denitrifikationsrate durch OC liegt somit bei  $0,148 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  ( $4,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Für die Anfangs- und Endkonzentration ergibt sich durch Einsetzen in den Abklingterm ein Wert von 0,96 bzw. 0,88. Der über die Riemann-Integration gemittelte Abklingwert beträgt 0,94, so dass für die maximale Denitrifikationsrate ein Wert von  $5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  berechnet wird.

In gleicher Weise wird die Umsatzrate für die Messstellengruppe II ermittelt. In dem sauerstofffreien Grundwasser bleibt die Sulfatkonzentration konstant, während die Eisenkonzentra-

tion innerhalb von 2,6 Jahren um  $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ansteigt und die Nitratkonzentration um  $0,33 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  abnimmt. Die gemessene Denitrifikationsrate liegt somit bei  $2,32 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  und die maximale Umsatzrate bei  $2,89 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Vorangegangene Studien zur In-Situ Bestimmung der maximalen Denitrifikationsrate durch den Abbau (nullter Ordnung) von OC werden durch Green et al (2008) zusammengefasst. Dabei liegen die in dieser Arbeit berechneten Werte innerhalb der von Green et al. angegebenen Spannbreite<sup>41</sup> von  $3,5 \cdot 10^{-13}$  bis  $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### Sulfatreduktion

Die Messstellen der Gruppe I eignen sich aufgrund des sauerstoff- und nitratfreien Grundwassers zur Bestimmung der maximalen Umsatzrate der Sulfatreduktion durch OC. Innerhalb von 6,6 Jahren nimmt die Sulfatkonzentration von  $2,22 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  auf  $1,72 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  und nach zwei weiteren Jahren auf  $1,42 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ab. Daraus ergibt sich eine Umsatzrate von  $2,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  bei einem mittleren Abklingwert von 0,95 für das erste Messstellenpaar und von  $4,76 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  bei einem mittleren Abklingwert von 0,94 für das zweite Paar. Die maximale Sulfatreduktionsrate beträgt damit  $2,53 \cdot 10^{-12}$  bzw.  $5,06 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Lediglich wenige Studien behandeln die quantitative Analyse der Umsetzung von Sulfat durch OC. Jakobsen & Postma (1994) fassen in ihrer Arbeit die bis 1994 in der Literatur angegebenen Reduktionsraten für Sulfat durch OC zusammen. In dieser Zusammenstellung liegen die Reduktionsraten im Bereich<sup>42</sup> zwischen  $1 \cdot 10^{-16}$  und  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  und schließen damit die in dieser Arbeit ermittelten Werte ein. Böttcher et al. (1989) und Leuchs (1988) geben für pleistozäne Grundwasserleiter (u.a. Fuhrberger Feld) eine Sulfatreduktionsrate von ca. 4 bis  $7 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  an.

### 4.3.2 Hydrogeochemische Modellierung

Die doppelte Michaelis-Menten-Kinetik wird mit den abgeleiteten maximalen Umsatzraten für die Nitrat- und Sulfatreduktion sowie der aus der Literatur übernommenen Rate für die Sauerstoffzehrung in ein reaktives Stofftransportmodell (PHREEQC, Parkhurst & Appelo 1999) integriert. Mit dem reaktiven Stofftransportmodell wird die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit beginnend an der Grundwasseroberfläche bis zum Brunnen berechnet (Abb. 4.2).

Ergänzend zu der in Kübeck et al. (2010) vorgestellten Modellierung wird in der vorliegenden Arbeit von einer oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit ausgegangen, die entsprechend der im Kapitel 3 beschriebenen Vorgehensweise berechnet wird. Zum Modellstart liegt damit ein Wasser an der Grundwasseroberfläche vor, das in Abhängigkeit von der Düngung und Deposition eine definierte Chlorid-, Nitrat-, Calcium-, Magnesium- und Kaliumkonzentration aufweist. Unter der Annahme dass die durch die Düngung und Deposition in das Grundwasser eingetragene Chloridkonzentration im Grundwasserleiter nicht durch geochemische Prozesse verändert wird, kann diese damit als Indikator für die Intensität des Stoffeintrages genutzt werden. So dient Chlorid als Ausgangswert für die Berechnung des Stoffeintrags in das Grundwasser (Tab. 4.1, Gl.

<sup>41</sup> Mit den hier vorgestellten Denitrifikationsraten vergleichbare Werte sind von Green et al. (2008) für Grundwasserleiter in Kalifornien und Nebraska sowie durch Starr und Gilham (1989) bestimmt worden.

<sup>42</sup> Ein mit den in dieser Arbeit berechneten maximalen Sulfatreduktionsraten vergleichbarer Wert ist von Jakobsen & Postma (1994) für den Grundwasserleiter Rømø, Dänemark und Robertson et al. (1989) für den Grundwasserleiter Störgeon Falls, Kanada bestimmt worden.

3.2 bis 3.5). Für die Bestimmung der Nitratkonzentration im Stoffeintrag wird ein Chloridblindwert von 0,9 bis 1,16 mmol·l<sup>-1</sup> eingesetzt. An der Grundwasseroberfläche reagiert das Grundwasser mit dem Kohlendioxid der Bodenluft bei einem log pCO<sub>2</sub> von -1,3 (Kap. 3.34, Wertebereich: log pCO<sub>2</sub> -1,1 bis -1,4) und stellt im Löslichkeitsgleichgewicht mit einer Calcit-Dolomit Mischphase einen pH-Wert von 6,2 bis 6,6 (Kap. 3.34, gemessener Wertebereich: pH 5,5 bis 6,6) ein.

Für jede Messstellengruppe wird der reaktive Stofftransport entlang der Stromlinie vom Ort der Neubildung bis zum Brunnen in einer Modellstromröhre berechnet. Die Modellstromröhre repräsentiert die spezifische Nutzungs- und Eintragssituation sowie die Reaktionsbedingungen im Untergrund. Sie besteht aus einer Reihe von Zellen, die unabhängig von ihrer Länge jeweils ein austauschbares Porenvolumen von einem Liter aufweisen. Für jede Zelle werden die Gehalte an reaktiven Mineralphasen vorgegeben, die bei der Berechnung der Gleichgewichtseinstellung berücksichtigt werden. Der reaktive Stofftransport erfolgt in einer Abfolge von Schritten, bei denen sich das Wasser und die darin gelösten Stoffe entlang der Fließrichtung advektiv von Zelle zu Zelle bewegen. In jedem Zeitschritt der Transportberechnung wird das Volumen der Zellen zunächst vollständig ausgetauscht. Im Anschluss daran erfolgen die Berechnung der kinetischen Reaktionen (hier der Umsatz von OC) und die Einstellung der chemischen Gleichgewichte der Speziesverteilung. Die resultierende Zusammensetzung der wässrigen Lösungen und der Phasenvorräte in den Zellen wird gespeichert und im nächsten Transport-Reaktions-Schritt erneut aufgerufen. Auf diese Weise wird die hydrochemische Entwicklung des strömenden Grundwassers sowie die Entwicklung der geochemischen Zusammensetzung des Feststoffgerüsts entlang der Fließstrecke berechnet.

In den für die hydrogeochemische Modellierung entwickelten Szenarien durchströmt das Grundwasser in der Stromröhre der Messstellengruppe II und III die OC- und pyritartige Zwischenschicht bei ca. 10-13 m u GOK. Bis in eine Teufe von ca. 20 m u GOK beinhaltet das Sediment einen geringen OC-Gehalt von bis zu 0,6 mol·l<sup>-1</sup>. Der OC-Gehalt im unteren, pyritartigen Bereich des Grundwasserleiters liegt bei 5,5 mol·l<sup>-1</sup>. Während die Stromröhren der Gruppen II und III durch den oberen Bereich des Grundwasserleiters in einer Teufe kleiner 20 m u GOK führen, durchströmt das Grundwasser in der Stromröhre der Gruppe I die tieferen Sedimente.

Ziel der Modellierung ist zu überprüfen, inwieweit die Modellkinetik den OC-Umsatz in der Zeit abbilden kann. So geben neben der Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentration, Parameter wie der pH-Wert, die Calcium-, TIC- und Eisenkonzentration Aufschluss über die im Grundwasserleiter an den Abbau von OC gekoppelt ablaufenden Prozesse. Der pH-Wert z.B. wird durch

Tab. 4.1: Berechneter Stoffeintrag in das oberflächennahe Grundwasser

Parameter		GWM		
		I	II	III
pCO <sub>2</sub>		-1,30	-1,30	-1,30
pH		6,60	6,30	6,20
Ca <sup>2+</sup>	mmol·l <sup>-1</sup>	1,71	1,76	2,37
Mg <sup>2+</sup>	mmol·l <sup>-1</sup>	0,57	0,58	0,78
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mmol·l <sup>-1</sup>	1,48	1,50	1,81
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mmol·l <sup>-1</sup>	1,61	1,67	2,69
K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	mmol·l <sup>-1</sup>	1,67	1,96	2,26
Cl <sup>-</sup>	mmol·l <sup>-1</sup>	1,67	1,96	2,26

die Umsetzung von OC mit Nitrat und der Oxidation von Pyrit, aber auch durch den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck an der Grundwasseroberfläche, die Lösung oder Fällung von Calcit und der TIC-Konzentration beeinflusst. Stimmen die in dem Modell berechneten Stoffkonzentrationen mit den gemessenen Werten überein, so kann davon ausgegangen werden, dass neben der berechneten Umsatzraten und des Kinetikansatzes auch die Berechnung der oberflächennahen Grundwasserbeschaffenheit im reaktiven Stofftransportmodell plausibel ist.

#### 4.3.3 Modellergebnisse

Ausgehend von einer durch den Stoffeintrag vorgegebenen Startlösung wird die hydrogeochemische Entwicklung des Grundwassers entlang der Fließstrecke in den Stromröhren berechnet und ist für die einzelnen Messstellengruppen in der Abbildung 4.3a bis 4.3c dargestellt. In der Modellierung wird eine deutliche zeitliche und räumliche Trennung der einzelnen Reduktionsprozesse abgebildet, die mit dem beobachteten sequentiellen Abbau der eingetragenen Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat und Sulfat übereinstimmt. Gekoppelt an die oxidative Umsetzung von OC stellt sich im Reaktionskontakt mit den Feststoffphasen Calcit, Pyrit und Eisenhydroxid das Gleichgewicht ein. Dabei können sich beispielsweise durch Lösung oder Fällung von Calcit die TIC- und Calciumkonzentration sowie der pH-Wert der wässrigen Lösung ändern. In den Gruppen II und III zeigen die modellierten und gemessenen Werte entlang der Fließstrecke einen deutlichen Trend zu steigenden pH-Werten sowie steigenden TIC- und Calciumkonzentrationen (Tab. 4.2). Ursächlich hierfür sind die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  beim Abbau von OC und die resultierende Lösung von Calcit im Karbonat-Gleichgewichtssystem. Der Anstieg der Sulfatkonzentration v.a. in den Gruppen I und II ist auf die Nitratreduktion durch Pyrit zurückzuführen. Entsprechend steigt auch die Eisenkonzentration an. Der bei weitem überwiegende Prozess zur Nitratreduktion ist aber die Reduktion durch OC. Für die Gruppe I kann die Abnahme der Sulfatkonzentrationen als Folge der Reduktion durch OC gut nachvollzogen werden. Entlang der Fließstrecke steigen in Abhängigkeit von der Sulfatreduktion die modellierten TIC-Konzentrationen an. In den Messwerten ist jedoch kein einheitlicher Trend zu erkennen. Für die berechneten und gemessenen Calciumkonzentrationen zeigt sich bei nahezu konstanten pH-Werten übereinstimmend eine Abnahme entlang der Fließstrecke. Diese kann auf die Fällung von Calcit zurückgeführt werden.

Tab. 4.2: Gegenüberstellung gemessener (gem.) und berechneter (ber.) Beschaffenheitsparameter für die Grundwassermessstellen (GWM) der Gruppen I-III.

Gruppe	GWM	Konzentration [ $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]											
		$\text{NO}_3^-$		$\text{SO}_4^{2-}$		pH		$\text{Ca}^{2+}$		TIC		$\text{Fe}^{2+}$	
		gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
I	250	0,00	0,00	2,22	2,19	7,09	6,92	4,62	4,70	8,94	8,91	0,13	0,34
	260	0,00	0,00	1,72	1,55	6,83	6,86	4,52	4,67	9,77	10,00	0,09	0,02
	255	0,00	0,00	1,42	1,49	7,00	6,86	4,19	4,57	8,28	10,20	0,17	0,00
II	224	0,53	0,55	1,67	1,58	6,49	6,44	2,99	2,72	6,01	6,44	0,00	0,00
	262	0,20	0,20	1,68	1,69	6,78	6,91	3,92	3,95	8,32	8,07	0,05	0,05
III	234	2,69	2,65	1,90	1,83	6,12	6,18	3,64	3,14	4,11	4,68	0,00	0,00
	253	0,72	0,78	2,02	1,88	6,66	6,71	3,85	3,86	9,24	7,75	0,02	0,02

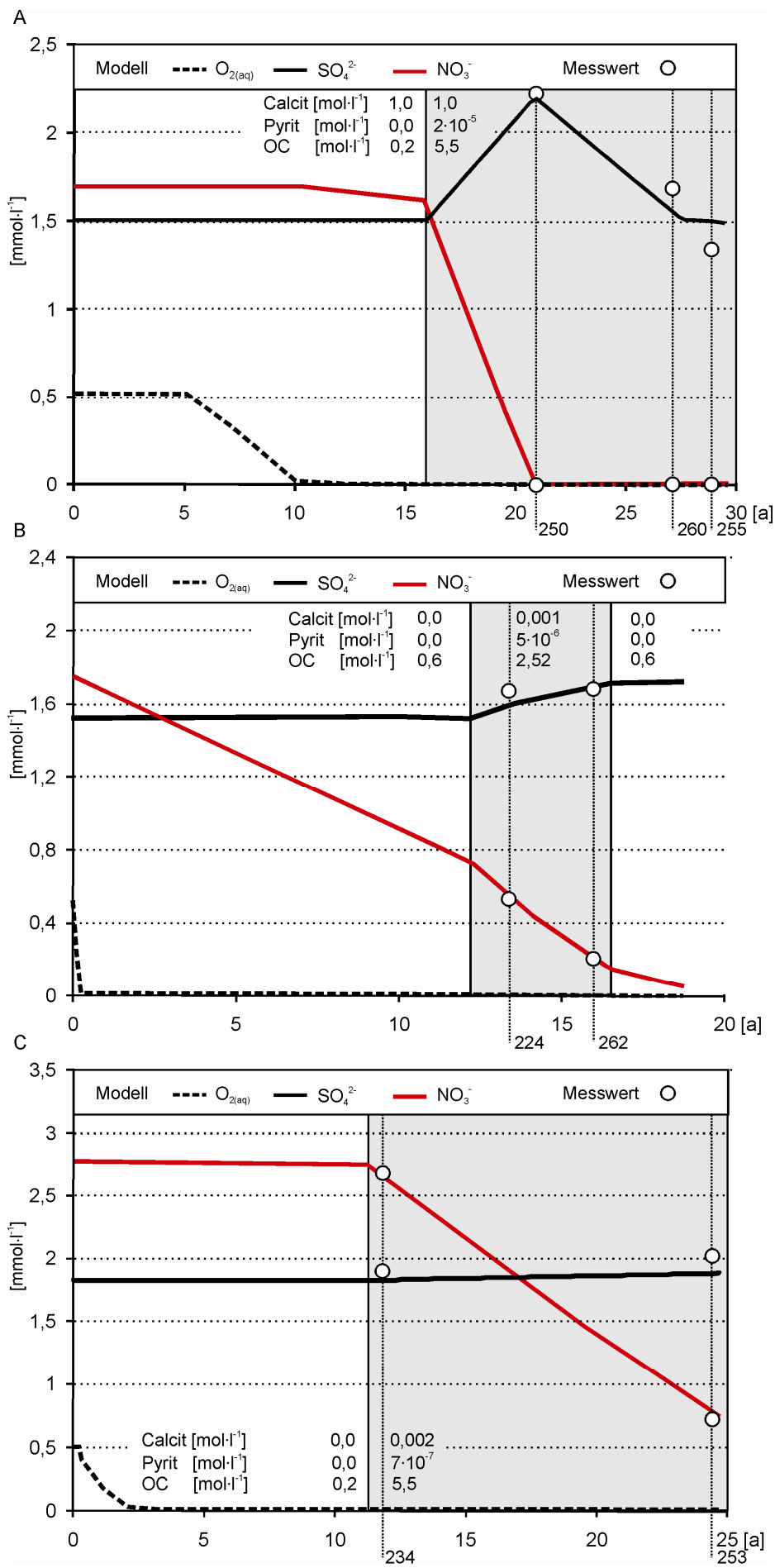


Abb. 4.3: Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung der Stromröhren im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld.

a) Stromröhre beinhaltet GWM 250, 260, 255

b) Stromröhre beinhaltet GWM 224, 262

c) Stromröhre beinhaltet GWM 234, 253



#### 4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Angetrieben durch die im Grundwasserleiter ablaufenden geochemischen Prozesse entwickelt sich das oberflächennahe Grundwasser zu einem Wasser, das lokal begrenzt mit den entlang der Fließstrecke vorliegenden Feststoffphasen im Gleichgewicht steht. Dabei beeinflusst die Verfügbarkeit von Reduktionsmitteln wie OC oder Pyrit entscheidend den reaktiven Transport redoxsensitiver Grundwasserinhaltsstoffe wie Nitrat, Sulfat oder Eisen.

Die irreversible Reaktion von OC ist kinetisch kontrolliert und wird anhand von Umsatzraten quantifiziert. Mit dem vorgestellten Verfahren können unter Berücksichtigung von Verdünnungseffekten anhand routinemäßig durch den Wasserversorger erhobenen Messdaten die Umsatzraten für OC systemspezifisch bestimmt werden. So kann mit Hilfe der sich im Raum und Zeit verändernden Nitrat- und Sulfatkonzentration die Denitrifikationsrate bzw. Reduktionsrate von Sulfat aus der Konzentrations-Abstands-Beziehung abgeleitet werden. Durch die Implementierung in eine sequenzielle Michaelis-Menten-Kinetik wird mit einem auf chemisch-thermodynamischer Grundlage arbeitenden reaktiven Stofftransportmodell die für das Fallbeispiel „Forstwald“ bestimmten Umsatzraten auf Plausibilität getestet. Dazu wird ausgehend von einem durch den Stoffeintrag vorgegebenen oberflächennahen Grundwasser die Entwicklung der durch die Redoxreaktionen beeinflussten Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen entlang der Fließstrecke durch den Grundwasserleiter berechnet. Neben der Entwicklung der redoxsensitiven Wasserinhaltsstoffe kann das Modell die Entwicklung der daran gekoppelten Beschaffenheitsparameter pH-Wert, Calcium, TIC und Eisen plausibel nachvollziehen.

Problematisch bei dem vorgestellten Verfahren zur Bestimmung der maximalen Umsatzraten ist der Ausschluss konkurrierender Reaktionen, die eine Änderung der Nitrat- und Sulfatkonzentration zur Folge haben können. So wird beispielsweise der Umsatz von Nitrat durch die Pyritoxidation anhand der Eisenkonzentration im Grundwasser näherungsweise berechnet.

Die hydrogeochemische Modellierung basiert auf der Annahme, dass auf der gesamten Fließstrecke zwischen den Messstellen ein ausreichend großer Vorrat von OC im Grundwasserleiter vorliegt. Während diese Vorgabe für die Messstellengruppen I und II durch die geochemisch-mineralogische Untersuchung des Grundwasserleiters gestützt wird, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich entlang der Fließstrecke mit den GWM 234 und 253 der Phasenvorrat von OC ändert. Die Modellergebnisse für ein solches Szenario werden in der Abbildung 4.4 vorgestellt.

Die Grundwassermessstelle 234 ist innerhalb der OC- und pyritaltigen Zwischenschicht bei ca. 11 m u GOK verfiltert. Nachdem das Grundwasser die Messstelle 234 passiert hat, strömt es weitere 2 Jahre durch die Zwischenschicht und tritt dann in den OC-armen Bereich des Grundwasserleiters über. In diesem Bereich ist die Messstelle 253 bei ca. 17 m u GOK verfiltert. Das hydrogeochemische Modell kann die Grundwasserbeschaffenheit in der Messstelle 234 gut nachvollziehen, zeigt jedoch Abweichungen u.a. zwischen gemessener und modellierter Nitratkonzentration in der Messstelle 253. Ursache hierfür ist die Unterschätzung der maximalen Denitrifikationsrate. So stellen die berechneten Umsatzraten systemspezifische Werte dar, die in Abhängigkeit von den getroffenen Annahmen (z.B. OC-Gehalt entlang der Fließstrecke) variieren können.

Mit Hilfe der ermittelten maximalen Umsatzraten von OC durch gelösten Sauerstoff, Nitrat und Sulfat wird in einem nächsten Schritt ein reaktives Stofftransportmodell aufgebaut, welches neben der Grundwasserentwicklung im Grundwasserleiter, die geförderte Rohwasserbeschaffenheit in der Zeit retrospektiv und prognostisch berechnet. Die chemische Zusammensetzung des Rohwassers ist das Ergebnis einer Mischung von Grundwässern mit unterschiedlichem Bildungs-

ort, Bildungszeitraum und chemischer Alteration entlang der Fließstrecke. So wird die Rohwasserbeschaffenheit durch den mikrobiell katalysierten Abbau von OC durch gelösten Sauerstoff, Nitrat und Sulfat maßgeblich beeinflusst. Durch eine Modellierung können die im Grundwasserleiter ablaufenden Prozesse in einen komplexeren Zusammenhang gestellt und damit auf Ursache-Wirkung untersucht werden. Strategien zur Verbesserung der Rohwasserqualität können so entwickelt und auf ihre Effektivität getestet werden.

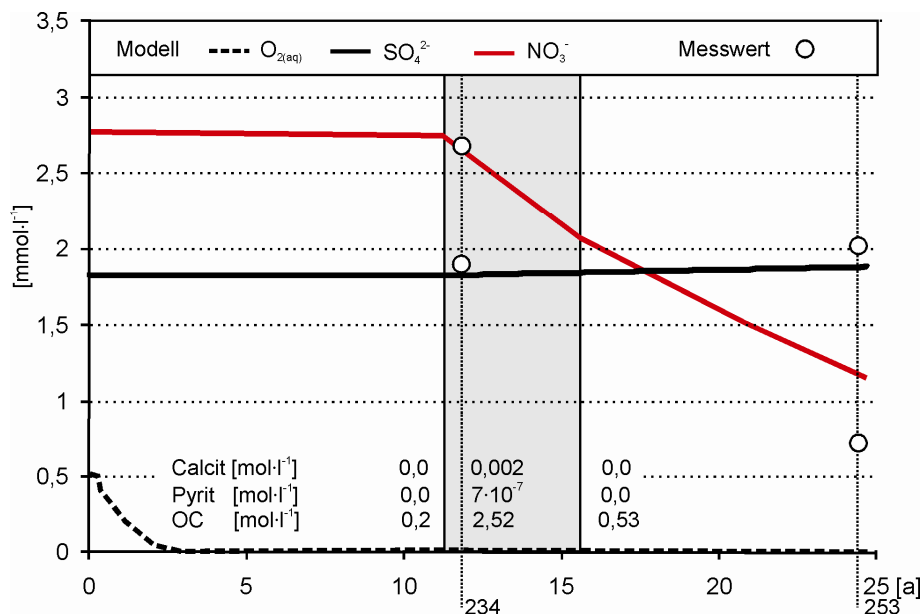


Abb. 4.4: Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung der Stromröhre mit den Messstellen 234 und 253.

## Literatur

- Appelo, C.A.J./ Postma, D. (1994): Geochemistry, groundwater and pollution.- Rotterdam.
- Bahr, J.M./ Rubin, J. (1987): Direct Comparison of Kinetic and Local Equilibrium Formulations for Solute Transport Affected by Surface Reactions.- In: Water Resour. Res. 23/3, S. 438-452.
- Ball, J.W./ Nordstrom, D.K. (1991): User's Manual For Wateq4f, With Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases For Calculating Speciation Of Major, Trace and Redox Elements in Natural Waters.- US Geological Survey Open-File Report 91-183.
- Bantley, S.L./ Conrad, C.F. (2008): Kinetics and Thermodynamics.- In: Bantley, S.L./ Kubicki, J.D./White, A.F [Hrsg.]: Kinetics of Water-Rock Interaction.- New York.
- Berner, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments.- In: Journal of Sedimentary Research 51, S. 359 – 365.
- Böttcher, J./ Strebel, O./ Duynisveld, W.H.M. (1989): Kinetik und Modellierung gekoppelter Stoffumsetzungen im Grundwasser eines Lockergesteins-Aquifers.- Geol. Jahrb. C51.

- Buckau, G./ Artinger, R./ Geyer, S./ Wolf, M./ Fritz, P./ Kim, J.I. (2000): Groundwater in-situ generation of aquatic humic and fulvic acids and the mineralization of sedimentary organic carbon.- In: *Appl. Geochem.* 15, S. 819-832.
- delta\_h Ingenieurgesellschaft mbH (2002): Simulation of processes in groundwater - Benutzerhandbuch.- In: Internet: <http://www.delta-h.de/index.php> [Stand 2009].
- Frind, E.O. (1990): Modeling of Multicomponent Transport With Microbial Transformation in Groundwater: The Fuhrberg Case.- In: *Water Resour. Res.* 26/8, S. 1707-1719.
- Froelich, P.N./ Klinkhammer, G.P./ Bender, M.L./ Luedtke, N.A./ Heath, G.R./ Cullen, D./ Dauphin, P./ Hammond, D./ Hartmann, B./ Maynard, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis.- In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, S. 1075-1090.
- Green, C.T./ Puckett, L.J./ Böhlke, J.K./ Bekins, B.A./ Phillips, S.P./ Kauffman, L.J./ Denver, J.M./ Johnsons, H.M. (2008): Limited Occurrence of Denitrification in Four Shallow Aquifers in Agricultural Areas of the United States.- In: *J. Environ. Qual.* 37, S. 994-1009.
- Jakobsen, R./ Postma, D. (1994): In situ rates of sulfate reduction in an aquifer (Rømø, Denmark) and implications for the reactivity of organic matter.- In: *Geology* 22, S. 1103-1106.
- Knapp, R.B (1989): Spatial and temporal scales of equilibrium in dynamic fluid-rock systems.- In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, S. 1955-1964.
- Kölle, W. (1982): Auswirkungen der Nitratbelastungen in einem reduzierten Grundwasserleiter.- In: *DVGW-Schriftenreihe Wasser* 31, S. 109-126.
- Korom, S.F. (1992): Natural denitrification in the saturated zone: A review.- *Water Resour. Res.* 28, S. 1657-1668.
- Kübeck, C./ Hansen, C./ König, C./ van Berk, W./ Zervas, A./ Bergmann, A. (2010): Ableitung der Reaktivität von organisch gebundenem Kohlenstoff in redoxzonierten Grundwasserleitern - Hydrogeochemische Modellierung kinetisch angetriebener Reaktionssysteme.- In: *Grundwasser*, DOI 10.1007/s00767-009-0136-7
- Kübeck, C./ Hansen, C./ Bergmann, A./ Kamphausen, S./ König, C./ van Berk, W. (2009): Model Based Raw Water Quality Management - Manganese mobilization Induced by Bank Filtration.- In: *Clean* 12, S. 945-954.
- Kubicki, J.D. (2008): Transition State Theory and Molecular Orbital Calculations Applied to Rates and Reaction Mechanisms in Geochemical Kinetics.- In: Bantley, S.L./ Kubicki, J.D./White, A.F [Hrsg.]: *Kinetics of Water-Rock Interaction*.- New York.
- Leuchs, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem Pleistozänen Porengrundwasserleiter: Düsseldorf.- In: *Bes. Mitt. Dt. Gewäss. Jahrb.* 52.
- Lewis, G.N./ Randall, M./ Pitzer, K.S. (1961): *Thermodynamics*.- New York.
- Matthess, G./ Frimmel, F.H./ Hirsch, P./ Schulz, H.D./ Usdowsky, E. (1992): *Process in Hydrogeochemistry*.- Berlin.
- Meyer, J.L./ Edwards, E.T./ Risley, R. (1987): Bacterial Growth on Dissolved Organic Carbon from a Blackwater River.- In: *Microb. Ec.* 13, S. 13-29.

- Monod, J. (1942): Recherches sur la croissance des cultures bacteriennes.- In: Bordet, J. (Hrsg.): Actualites scientifiques et industrielles 911, S. 70-78, Paris.
- Moore, J.W./Pearson, R.G. (1981): Kinetics and Mechanism.- New York.
- Obermann, P. (1985): Die Belastung des Grundwassers aus landwirtschaftlicher Nutzung nach heutigem Kenntnisstand.- In: Nieder, H. (Hrsg.): Nitrat im Grundwasser: Herkunft, Wirkung und Vermeidung.- S. 53-64, Weinheim.
- Obermann, P. (1981): Hydrochemische / hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung.- In: Bes. Mitt. Dt. Gewäss. Jahrb. 42.
- Oldenchantz, J.E. (1992): Comparison of Minimum-Rate and Multiplicative Monod Biodegradation Kinetic Models Applied to In Situ Bioremediation.- In: Proceedings: Solving Ground Water Problems with Models, Dallas, Texas.
- Parkhurst, D.L./ Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculation.- In: US Geological Survey Water-Resource Investigations Report 99-4259.
- Puckett, L.J./ Cowdery, T.K. (2002): Transport and fate of nitrogen in a glacial outwash aquifer in relation to groundwater age, land use practices, and redox processes.- In: J. Environ. Qual. 31, S. 782-796.
- Rau, H. (1977): Kurze Einführung in die Physikalische Chemie.- Braunschweig.
- Robertson, W.D./ Cherry, J.A./ Schiff, S.L. (1989): Atmospheric sulfur deposition 1950-1985 inferred from sulfate in ground water.- In: Water Resour. Res. 25, S. 1111-1123.
- Schäfer, D./ Hornbruch, G./ Schlenz, B./ Dahmke, A. (2007): Schadstoffausbreitung unter Annahme verschiedener kinetischer Ansätze zur Modellierung mikrobiellen Abbaus.- In: Grundwasser 12, S. 15-25.
- Sigg, L./ Stumm, W. (1989): Aquatische Chemie.- Zürich.
- Starr, R.C./ Gillham, R.W. (1989): Controls on denitrification in shallow unconfined aquifers.- In: Kobus, H.E./ Kinzelbach [Hrsg.]: Contaminant transport in ground water.- Rotterdam.
- Stumm, W./ Morgan, J.J. (1981): Aquatic Chemistry.- New York.
- Trudell, M.R./ Gillham, R.W./ Cherry, J.A. (1986): An In-Situ Study of the Occurrence and Rate of Denitrification in a Shallow Unconfined Sand Aquifer.- In: Journal of Hydrogeology 83, S. 251-268.
- Valocchi, A.J. (1985): Validity of Local Equilibrium Assumption for Modeling Sorbing Solute Transport Through Homogeneous Soils.- In: Water Resour. Res. 21/6, S. 808-820.
- Westrich, J.T./ Berner, R.A. (1984): The role of sedimentary organic matter in bacterial sulphate reduction: The G model tested.- In: Limnol. Oceanogr. 29(2), S. 236-249.
- Wiedemeier, T./ Sanson, M./ Wilson, J./ Kampbell, D./ Miller, R./ Hansen, J. (1996): Approximation of Biodegradation Rate Constants für Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Ground Water.- In: GWMR 16 (3), S. 186-194.

## 5 Modellierung des reaktiven Stofftransports

### 5.1 Fallbeispiel „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH)

Mit Hilfe einer reaktiven Stofftransportmodellierung wird am Beispiel der Wasserfassung „Forstwald“ untersucht, in welchem Zusammenhang die Mobilisierung von Eisen im Grundwasserleiter, die Nitratreduktion durch Pyrit und organisch gebundenen Kohlenstoff und die Ausfällung von Eisenhydroxidphasen in den Brunnen stehen. Die chemisch-thermodynamisch basierte Modellierung berechnet die im Grundwasserleiter und Förderbrunnen ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse quantitativ und qualitativ, so dass die Prozesse der Freisetzung und des Transports von wasserwirtschaftlich relevanten Parametern wie Eisen und Sulfat nachvollzogen werden können (dokumentiert in IWW 2009, 2009).

#### 5.1.1 Geosystemerkundung

Die fünf Förderbrunnen des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“, Krefeld befinden sich in einem Waldstück südwestlich der Stadt Krefeld. Das Einzugsgebiet erstreckt sich in südlicher Richtung über eine Fläche von 17,3 km<sup>2</sup> und schließt neben landwirtschaftlich genutzten Flächen auch Siedlungsbereiche ein (Abb. 2.8). Die mittlere Gesamtförderung aller Brunnen beträgt 3,6 Mio. m<sup>3</sup>·a<sup>-1</sup>, wobei 2,85 Mio. m<sup>3</sup>·a<sup>-1</sup> aus der Grundwasserneubildung und 0,75 Mio. m<sup>3</sup>·a<sup>-1</sup> aus der Infiltration von Oberflächenwasser aus dem im Süden an das Einzugsgebiet angrenzenden Baggersee stammen.

Der quartäre Grundwasserleiter wird aus sandig-kiesigen Terrassensedimenten aufgebaut, die im Liegenden durch tertiäre feinsandig-schluffige Sedimente begrenzt werden. Die quartären Ablagerungen weisen einen Gehalt von durchschnittlich ca. 0,7 mol·l<sup>-1</sup> Calcit und zwischen 0,20 und 0,6 mol·l<sup>-1</sup> OC auf, wobei 0,2 mol·l<sup>-1</sup> OC refraktär im Grundwasserleiter vorliegen. In einer Teufe von ca. 10 m u GOK ist räumlich nicht durchhaltend eine Zwischenlage eingeschaltet, die einen OC-Gehalt von max. 2,52 mol·l<sup>-1</sup> und einen Pyritgehalt von bis zu 0,02 mol·l<sup>-1</sup> aufweist. Der Calcitgehalt in dieser Schicht liegt im Mittel bei 0,4 mol·l<sup>-1</sup>. Ab einer Teufe von ca. 20 m u GOK enthält der Grundwasserleiter bis zu 5,5 mol·l<sup>-1</sup> OC, 8,8 mol·l<sup>-1</sup> Calcit und 0,02 mol·l<sup>-1</sup> Pyrit (Kap. 2.3.2).

Die hydrochemische Entwicklung des geförderten Rohwassers ist in der Abbildung 5.1 für den Zeitraum Juni 1975 bis November 2006 dargestellt. Von Beginn der Förderung bis etwa Mitte der 1980er Jahre steigt die Sulfatkonzentration mit einer breiten Streuung in den einzelnen Förderbrunnen von ca. 1,04 auf ca. 1,45 mmol·l<sup>-1</sup> (ca. 100 auf 140 mg·l<sup>-1</sup>) an. Nach 1985 bleiben die Sulfatkonzentrationen auf diesem Niveau und sinken ab 1998 leicht. Im Mittel liegen die Nitratkonzentrationen bei ca. 0,13 mmol·l<sup>-1</sup> (8 mg·l<sup>-1</sup>), wobei sie zwischen der Bestimmungsgrenze (1 mg·l<sup>-1</sup>) und einem Niveau von ca. 0,3 mmol·l<sup>-1</sup> (20 mg·l<sup>-1</sup>) ohne erkennbare zeitliche Abhängigkeit streuen. Mit Werten zwischen 6,6 und 7,2 liegen die pH-Werte stets im neutralen Bereich. Die Eisenkonzentrationen liegen durchschnittlich bei 0,1 mmol·l<sup>-1</sup> (ca. 5,0 mg·l<sup>-1</sup>). Außergewöhnlich hohe Konzentrationen mit Werten von bis zu 0,5 mmol·l<sup>-1</sup> (ca. 30 mg·l<sup>-1</sup>) traten nur in einem

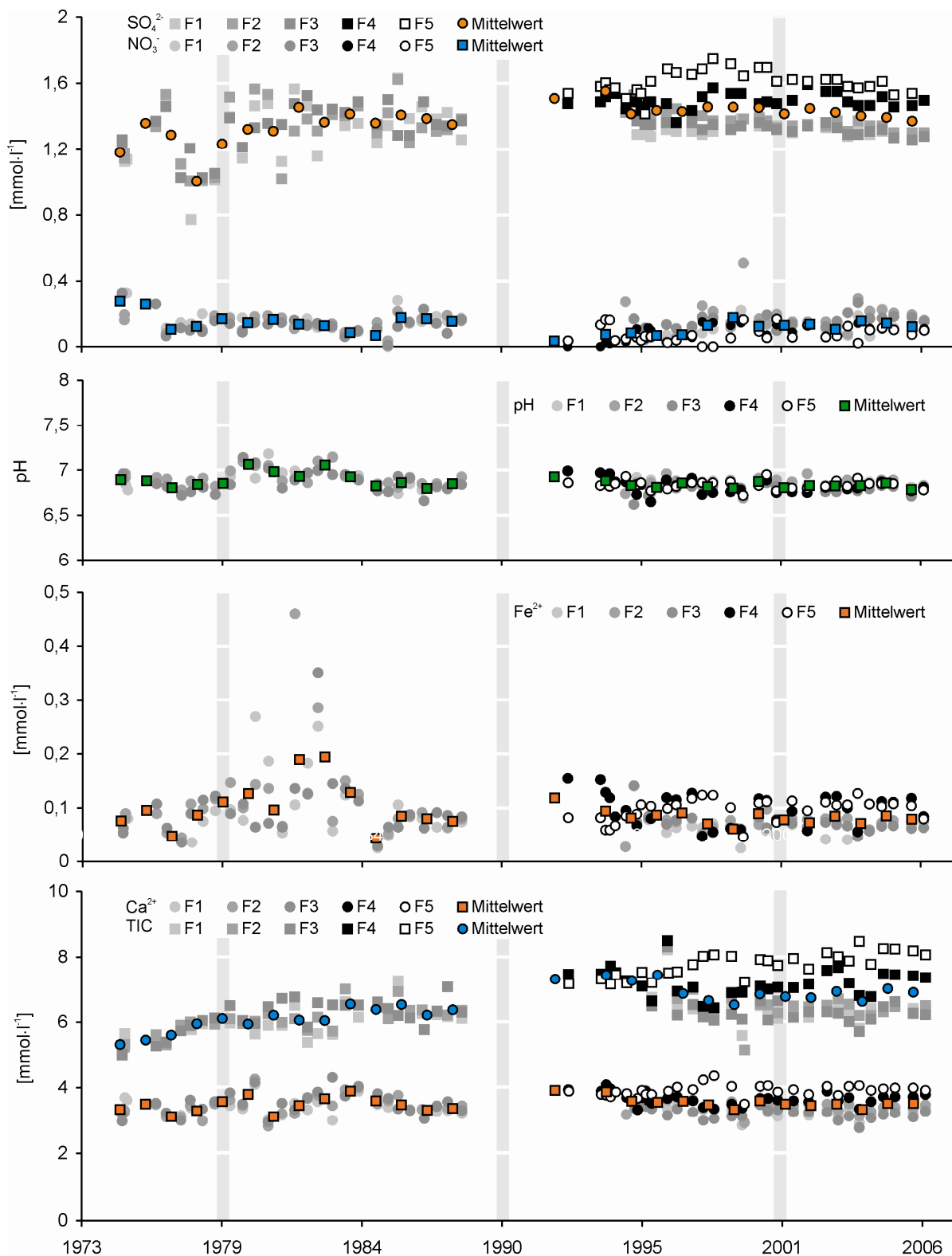


Abb. 5.1: Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit in der Wassergewinnungsanlage „Forstwald“, Krefeld für die Förderbrunnen F1 – F5.

kurzen Zeitraum, Anfang der 1980er Jahre auf. Innerhalb des betrachteten Zeitraums streuen die Calciumkonzentrationen ohne zeitlichen Trend zwischen  $2,5$  und  $4,4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $100$  und  $175 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Dagegen zeigt sich für die Konzentration von Hydrogenkarbonat in den ersten fünf Jahren des betrachteten Zeitraums (1975-1980) ein leichter Anstieg von ca.  $4$  auf  $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (ca.  $240$  auf  $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Dieses Niveau wird bis Anfang der 1990er Jahre gehalten. Ab Mitte der 1990er Jahre liegen die Hydrogenkarbonatkonzentrationen in einem Bereich zwischen  $4,4$  und  $6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (ca.  $270$  und  $370 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

### 5.1.2 Modellvorstellung

Auf der Grundlage der Geosystemerkundung wird eine hydrogeochemische Modellvorstellung zu den im Grundwasserleiter des Einzugsgebiets „Forstwald“ ablaufenden Prozessen erarbeitet.

In der Modellvorstellung wird von einem geochemisch-mineralogisch geschichteten Grundwasserleiter ausgegangen, der schon vor Beginn der Förderung eine Redoxzonierung aufweist. In Oberflächennähe befindet sich eine geringmächtige Schicht sandig-kiesiger Sedimente mit Eisenhydroxid- und -oxidhydratverbindungen. In einer Teufe von ca.  $10 \text{ m}$  u GOK ist nicht durchhaltend eine OC- und pyritführende Zwischenschicht in die oxidierten Sedimente eingeschaltet. Im Liegenden folgen Sedimente, die einen hohen Gehalt an OC und einen sehr geringen Pyritgehalt aufweisen ( $< 0,02 \text{ Gew.}\%$ ). Über die gesamte beprobte Mächtigkeit des quartären Grundwasserleiters konnte anorganisch gebundener Kohlenstoff nachgewiesen werden. Somit wird davon ausgegangen, dass die bei der Nitratreduktion, ob über OC oder über Pyrit freigesetzten Protonen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gepuffert werden.

Für die bessere Darstellung des Einzugsgebiets mit einer räumlich und zeitlich variierenden Flächennutzung und damit verbunden den gebietsabhängigen und in der Zeit variablen Nitratreinträgen wird das Einzugsgebiet in Teilbereiche (Fließzeitzone, Kap. 2.3.1) untergliedert. Ausgehend von jedem dieser Bereiche strömt das sich neu bildende Grundwasser innerhalb einer Stromröhre durch den Grundwasserleiter zum Brunnen und wird dort mit den zum gleichen Zeitpunkt ankommenden Grundwässern aus den übrigen Stromröhren gemischt. Sofern die Stromröhre durch die Zwischenschicht oder die tieferen, reduzierten Sedimentlagen führt, kommt es am Übergang zur Oxidation von OC und Pyritschwefel durch Sauerstoff, Nitrat und untergeordnet Sulfat. Sofern überschüssiges Nitrat vorhanden ist, wird das zweiwertige Eisen oxidiert und Eisenhydroxid fällt aus.

Bereits zum Modellstart, zeitlich vor Beginn der Förderung, ist der Grundwasserleiter „redoxgeschichtet“ (Abb. 5.2A). Im hydrogeochemischen Stofftransportmodell wird nun die sich nach diesem Zeitpunkt entwickelnde Differenzierung der einzelnen Stromröhren hinsichtlich dieser Redoxschichtung in Abhängigkeit vom Stoffeintrag (u.a. Nitrat, Sulfat) auf den einzelnen Teilbereichen und die resultierende Auswirkung auf die Rohwasserbeschaffenheit berechnet (Abb. 5.2B und 5.2C). Da der Nitratreintrag unter den landwirtschaftlich genutzten Flächen in das Grundwasser sowie der Vorrat an Pyrit und OC in den einzelnen Stromröhren variiert, kommt es zu einer Differenzierung der hydrogeochemischen Verhältnisse im Grundwasserleiter. Hohe Nitratreinträge über die Grundwasserneubildung führen durch eine intensive landwirtschaftliche Nutzung zu einem entsprechend hohen Umsatz von OC und/oder Pyrit und damit zu erhöhten Konzentrationen von Hydrogenkarbonat bzw. Eisen(II) und Sulfat im Grundwasser der Stromröhre. Dadurch verlagert sich die Redoxgrenze zwischen nitrathaltigen, oxidierenden und eisenhaltigen,

reduzierenden Wässern weiter in Richtung Förderbrunnen. Geringe Nitratreiträge würden dagegen nur einen kleinen Teil des OC und/oder Pyrits oxidieren, so dass sich auch die Redoxgrenze relativ langsamer bewegt. Je nach Stoffeintrag kommt es damit zu einem unterschiedlich schnellen Verbrauch der im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters gebundenen Reduktionskapazität. Ist der Vorrat an Reduktionsmitteln, in diesem Fall OC und Pyrit, aufgebraucht, so kann nitratreiches Grundwasser ungehindert dem Brunnen zufließen. Bereits mit Beginn der Förderung kommt es in den Brunnen zu einer Mischung von nitrathaltigen Grundwässern aus dem oberen

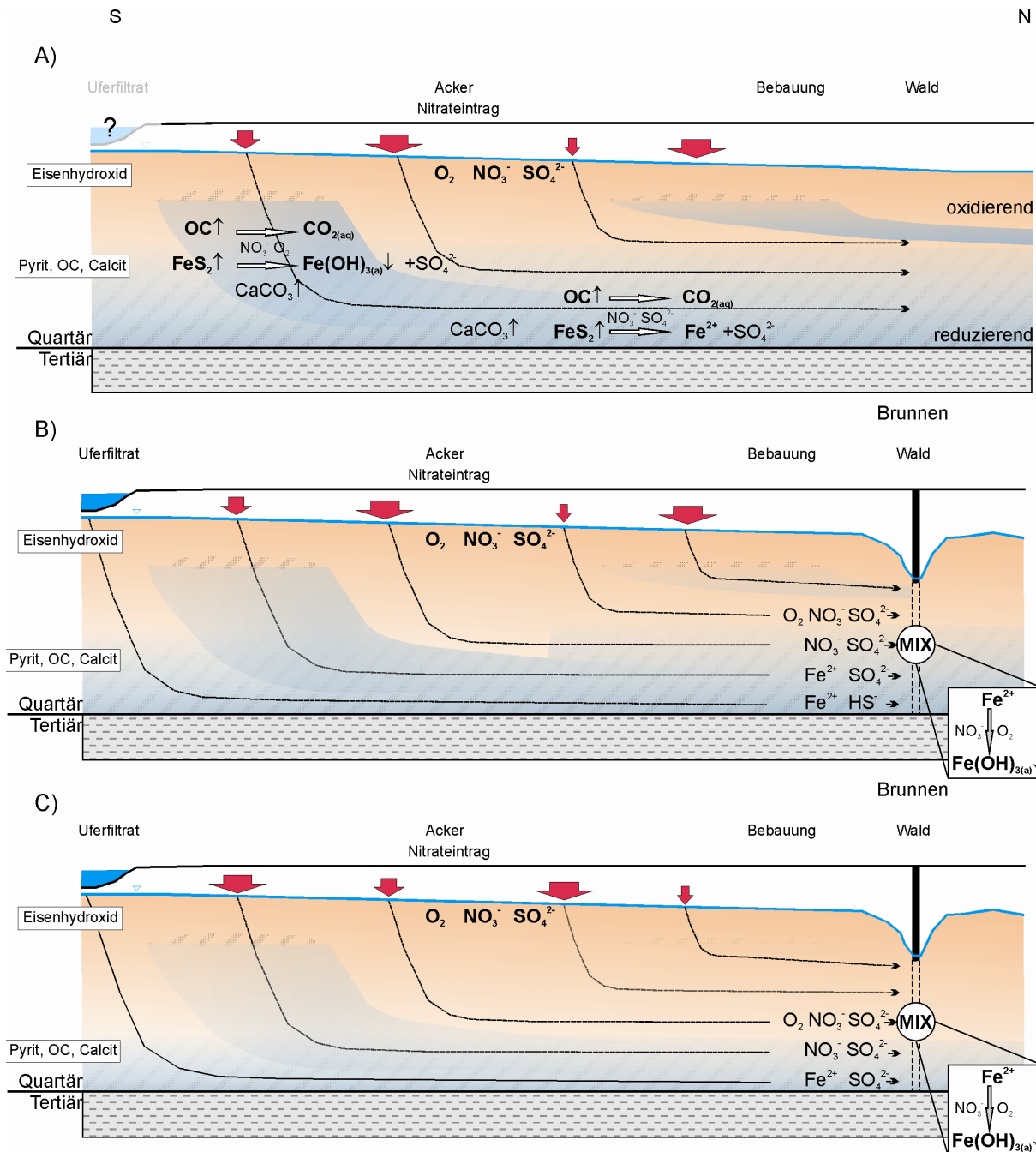


Abb. 5.2: Modellvorstellung der sich in der Zeit ändernden geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Grundwasserleiters und der hydrogeochemischen Verhältnisse für das Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld. A) vor Beginn der Rohwasserförderung; B) nach Beginn der Rohwasserförderung; C) Ist-Zustand ( $\uparrow$  - Lösung;  $\downarrow$  - Fällung; rote Pfeile - Intensität des Stoffeintrags unter Ackerfläche).



Bereich des Grundwasserleiters mit eisenhaltigen Wässern aus der reduzierenden Zone des Grundwasserleiters (Abb. 5.2B). Bei der Mischung wird das im reduzierten Grundwasser gelöste Eisen(II) durch Sauerstoff und Nitrat oxidiert und fällt in Form von Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ ) aus. Die ausgefällte Menge an Eisenhydroxid ist dabei abhängig von der Eisen(II)-Konzentration, der Sauerstoff- und Nitratkonzentration des oxidierten, aeroben Grundwassers und dem Mischungsverhältnis. Je mehr Stromröhren ihre Reduktionskapazität verlieren, desto mehr nitrathaltige Grundwässer strömen dem Brunnen zu.

### 5.1.3 Modellparametrisierung

Für das Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“ wird ein reaktives Stofftransportmodell entsprechend der Geosystemerkundung und Modellvorstellung aufgebaut. Hierzu wird das Einzugsgebiet in fünf Fließzeitzone mit 14 Einzelflächen untergliedert, für die jeweils eine Modellstromröhre definiert wird (Kap. 2.3.1). Die über die Neubildungsrate gewichteten Mischungsanteile der einzelnen Teilflächen im Rohwasser sind in der Tabelle 2.1 zusammengestellt. In der Modellierung werden die fünf Förderbrunnen im Einzugsgebiet nicht getrennt betrachtet. Das modellierte Rohwasser stellt damit eine Mischung aller Rohwässer aus den Einzelbrunnen zu gleichen Teilen dar.

Die Berechnung des reaktiven Stofftransports in den Stromröhren beginnt an der Grundwasseroberfläche. So muss für die reaktive Stofftransportmodellierung in jedem Schritt die Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers, welches sich unter Wald, Siedlung, Ackerflächen und Oberflächengewässern neu bildet, vorgegeben werden. Die Berechnung des oberflächennahen Grundwassers wird mit den im Kapitel 3.3.1 vorgestellten Gleichungen in das Modell integriert. Die zeitliche Entwicklung der Nitratreinträge wird aus der für das Land Nordrhein-Westfalen bestimmten Standardkurve abgeleitet (Kap. 3.2.2). Der maximale Stickstoffeintrag unter Wald beträgt  $0,32 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Für das unter Siedlungsfläche neu gebildete Grundwasser wird ein maximaler Stickstoffeintrag von  $0,64 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und im Uferfiltrat von  $0,48 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) definiert. Ausgehend von den im Kapitel 3.3.1 (Abb. 3.4) berechneten Stickstoffeintragsniveaus unter Ackerflächen wird in einer Parameterstudie die Düngintensität anhand der maximalen Nitratkonzentration zwischen  $56$  und  $190 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  variiert (Szenario 1:  $2,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ; Szenario 2:  $0,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  und Szenario 3:  $3,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). In der Bodenzone unter Ackerflächen stellt sich bei einem Kohlendioxidpartialdruck der Bodenluft von  $0,058 \text{ atm}$  ( $\log p\text{CO}_2 -1,23$ ) ein pH-Wert von  $6,2$  ein.

Auf der Fließstrecke kommt es im Kontakt mit dem Feststoffgerüst zur Reaktion zwischen der mobilen, gelösten Phase und der immobilisierten Feststoffphase. Die Verteilung der Feststoffphasen in den Stromröhren und entlang der Fließstrecke wird entsprechend der im Kapitel 2.3.2 definierten geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung in das reaktive Stofftransportmodell integriert (Tab. 5.1). Dabei reagiert OC mit den im Grundwasser gelösten Oxidationsmitteln (Sauerstoff, Nitrat und Sulfat) entsprechend der im Kapitel 4.3.1 berechneten Umsatzraten. Für die Reduktion von Sauerstoff wird die maximale Umsatzrate von  $1,57\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  aus Ball & Nordstrom (1991) übernommen. Die Nitrat- und Sulfatreduktion laufen im Modell mit maximalen Umsatzraten von  $3,0\cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  bzw.  $2,5\cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ab (Kübeck et al. 2010).

Tab. 5.1: Gehalte an reaktiven Feststoffphasen in den Zellen der Modellstromröhren

Einzel- fläche	Flächennutzung	Feststoff		Gehalt [mol·l <sup>-1</sup> Porenvolumen]				
			Zellen	1-5	6	7	8-20	
1	Infiltrierendes Oberflächenwasser	Calcit	0,08	0,4	0,08	1,06		
		Pyrit					0,02	
		OC						0,2008
			Zellen	2	3	4-7		
2-3	Acker, Siedlung	Calcit	0,08	0,4	0,08	1,06		
		Pyrit					0,02	
		OC						0,2008
			Zellen	2-5	6	7-16		
4	Acker	Calcit	0,08	0,4	0,08			
		Pyrit					0,004	
		OC						0,2
			Zellen	2-5	6	7-16		
5-6	Acker	Calcit	0,08	0,4	0,08			
		Pyrit					0,0036	
		OC						0,2
			Zellen	2-4	5	6-9		
7	Siedlung	Calcit	0,08	0,4	0,08			
		Pyrit					0,002	
		OC						0,2
			Zellen	2-4	5	6-9		
8-9	Acker	Calcit	0,08	0,4	0,08			
		Pyrit					0,0016	
		OC						0,2
			Zellen	2				
10-12	Acker,	Calcit	0,08					
								0,02
	Siedlung	OC	0,32					
							Zellen	2
13	Wald	Calcit	0,08					
		Pyrit					0,02	
		OC						0,32

## 5.1.4 Modellergebnisse

Als Zielfunktion für die Stofftransportmodellierung dient die in der Abbildung 5.1 dargestellte Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit. Die Ergebnisse der retrospektiven Modellierung der Rohwasserbeschaffenheitsentwicklung werden für die drei Nitrateintragszenarien in der Abbildung 5.3 miteinander sowie mit der Zielfunktion verglichen.

Die Modellergebnisse zeigen für die drei Szenarien in der zeitlichen Entwicklung der pH-Werte, TIC- (total inorganic carbon), Eisen- und Calciumkonzentrationen eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten, wobei der pH-Wert ca. 0,2 pH-Einheiten oberhalb der mittleren gemessenen Entwicklung verläuft. Dabei sind der pH-Wert, die TIC- und Calciumkonzentrationen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gepuffert. Alle Eintragsszenarien liegen innerhalb der gemessenen Spannbreite der Sulfatkonzentration, weichen jedoch z.T. stark voneinander ab. Entsprechend der Düngeintensität werden in dem Eintragsszenario 2 und 3 die geringsten bzw. höchsten Sulfatkonzentrationen berechnet. Die modellierten Nitratkonzentrationen der Modellszenarien 1 und 3 liegen oberhalb der gemessenen Werte. Lediglich das Szenario 2 kann die zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentration nachvollziehen.

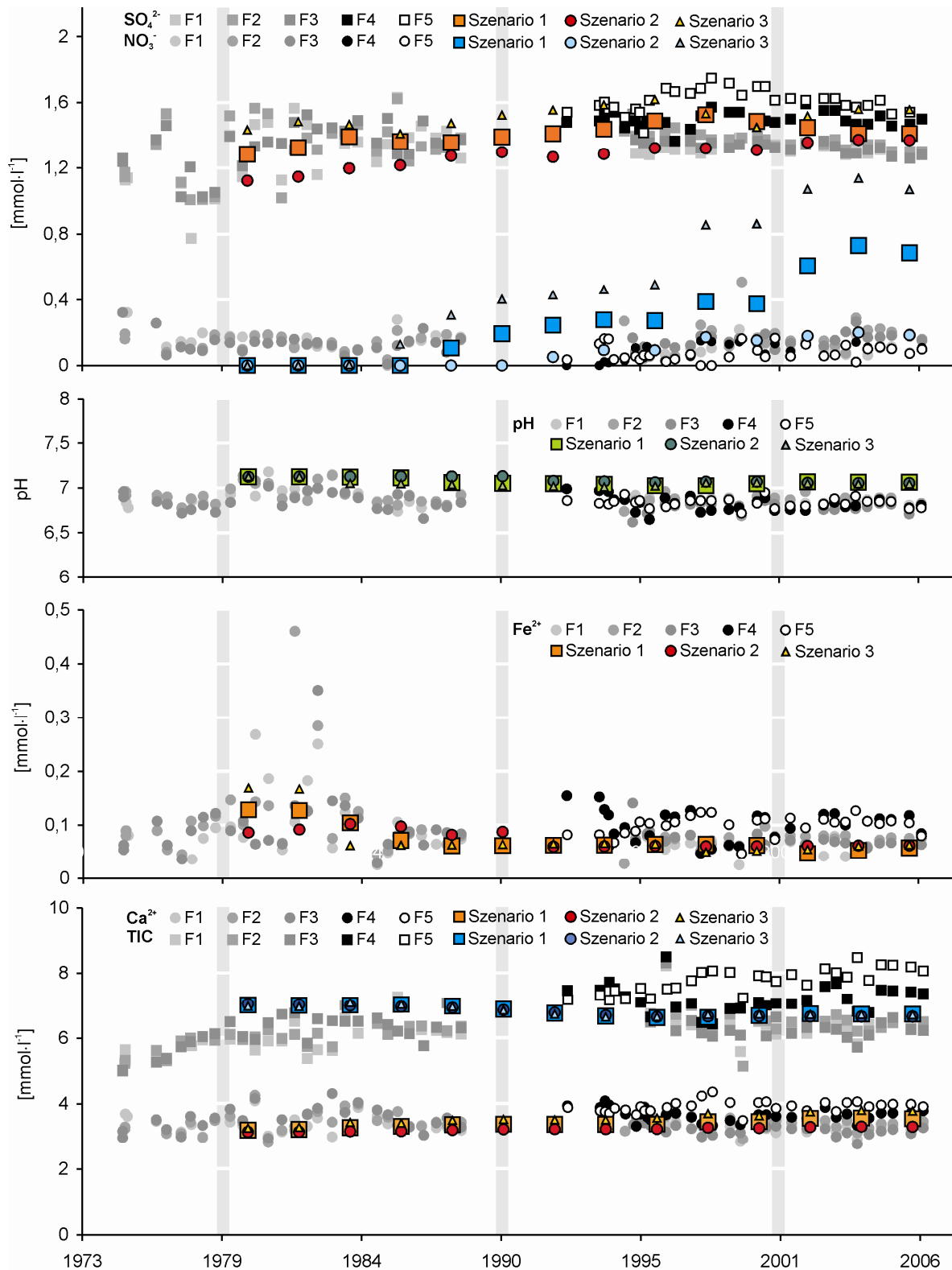


Abb. 5.3: Modellergebnisse der berechneten Nitratreintragsszenarien: Szenario 1:  $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ; Szenario 2:  $0,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ; Szenario 3:  $3,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  im direkten Vergleich zu den gemessenen Rohwasserdaten der Förderbrunnen F1 - F5, Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld.

### 5.1.5 Prognoseszenarien

Das reaktive Stofftransportmodell berechnet auf der Grundlage von Stoffeintragsszenarien im prognostischen Modellteil die Rohwasserbeschaffenheitsentwicklung für einen Zeitraum von 72 Jahren (2008 bis 2080). Für alle Szenarien wird von einem maximalen Nitrateintrag von  $2,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $124 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ausgegangen. Anhand von fünf Stoffeintragsszenarien soll im Folgenden beispielhaft gezeigt werden, welche Veränderungen sich wie und v.a. wann auf die Rohwasserbeschaffenheit auswirken können.

Im Szenario 1 wird von einem ab 2008 für alle Acker-Stromröhren konstanten Stoffeintrag von 60% des maximalen Werts ausgegangen. In den Szenarien 2 und 3 sinkt für alle Ackerstromröhren der Stoffeintrag im Vergleich zu dem Jahr 2008 um 25% bzw. 50%. Das Ergebnis der prognostischen Modellierung ist in der Abbildung 5.4 zu sehen. Während der pH-Wert, die TIC-, Calcium- und Eisenkonzentration keine Veränderungen zwischen den Szenarien zeigen, sinkt die Nitratkonzentration im Szenario 2 bis zum Jahr 2040 von ca.  $0,57 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  auf  $0,4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  und im Szenario 3 auf  $0,28 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Die Sulfatkonzentrationen schwanken zwischen  $1,27$  (Szenario 1) und  $1,4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (Szenario 3).

Die Rohwasserbeschaffenheitsentwicklung für flächenbezogene Stoffeintragsszenarien wird in der Abbildung 5.6 gezeigt. Während auf den in der Abbildung 5.5 blau markierten Flächen der Stoffeintrag im Vergleich zum Jahr 2008 schrittweise zwischen 2010 und 2040 um 25% (Szenario 4) und 50% (Szenario 5) erniedrigt wird, bleibt der Stoffeintrag unter den übrigen Flächen konstant. Im Vergleich zum Szenario 1 mit einem ab 2008 konstanten Stoffeintrag, nimmt die Sulfatkonzentration der Szenarien 4 und 5 in der zeitlichen Entwicklung geringfügig ab. Analog dazu kann die Nitratkonzentration im Vergleich zum Szenario 1 um  $0,1$  und  $0,16 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  in den Prognoseszenarien 4 bzw. 5 gesenkt werden. Der zeitliche Verlauf der pH-Werte, TIC-, Calcium- und Eisenkonzentrationen zeigen keine signifikanten Veränderungen gegenüber der im Szenario 1 berechneten Entwicklung.

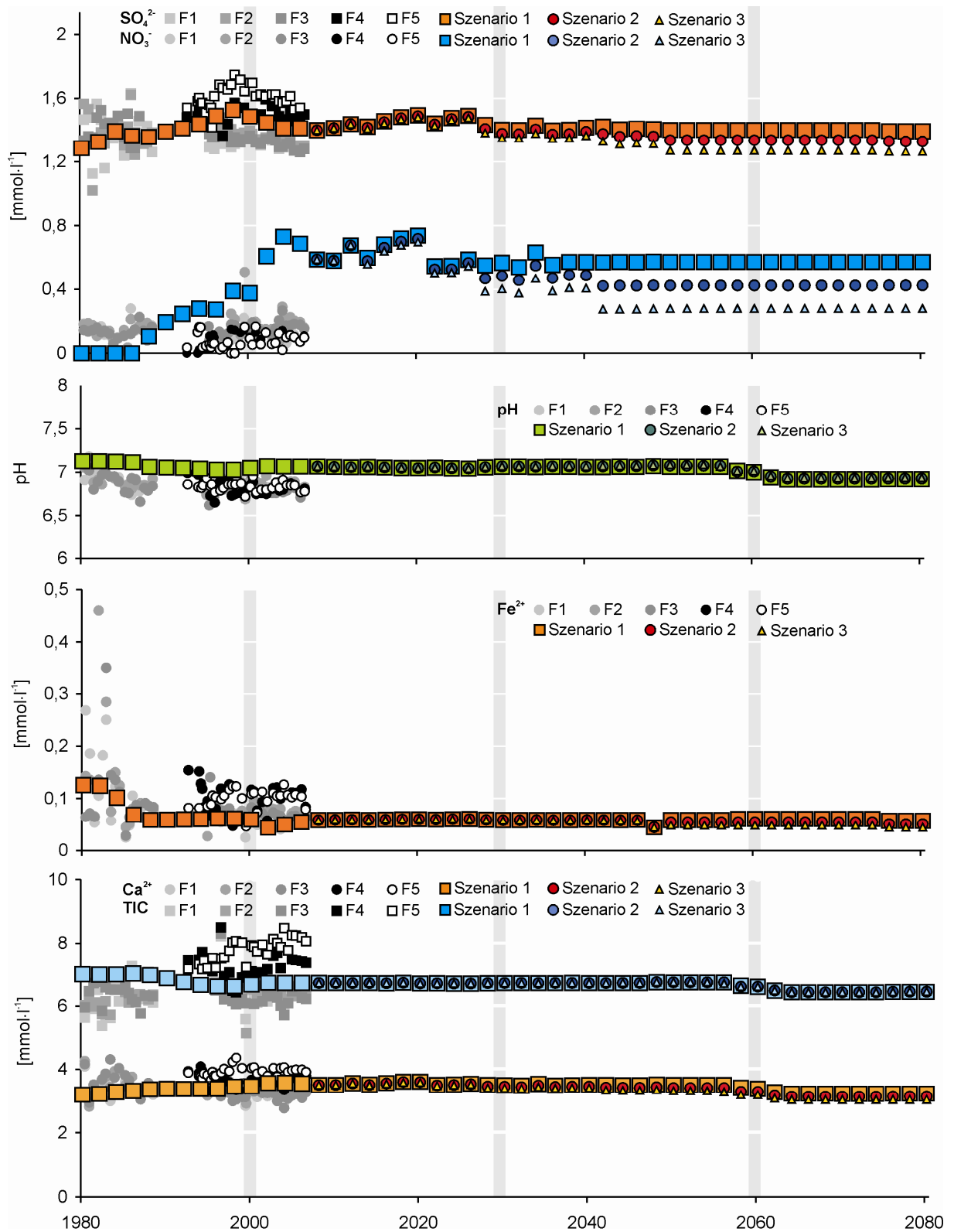


Abb. 5.4: Zeitliche Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit für die Messwerte der Brunnen F1 - F5 und die Modellergebnisse der Prognoseszenarien 1, 2 und 3.

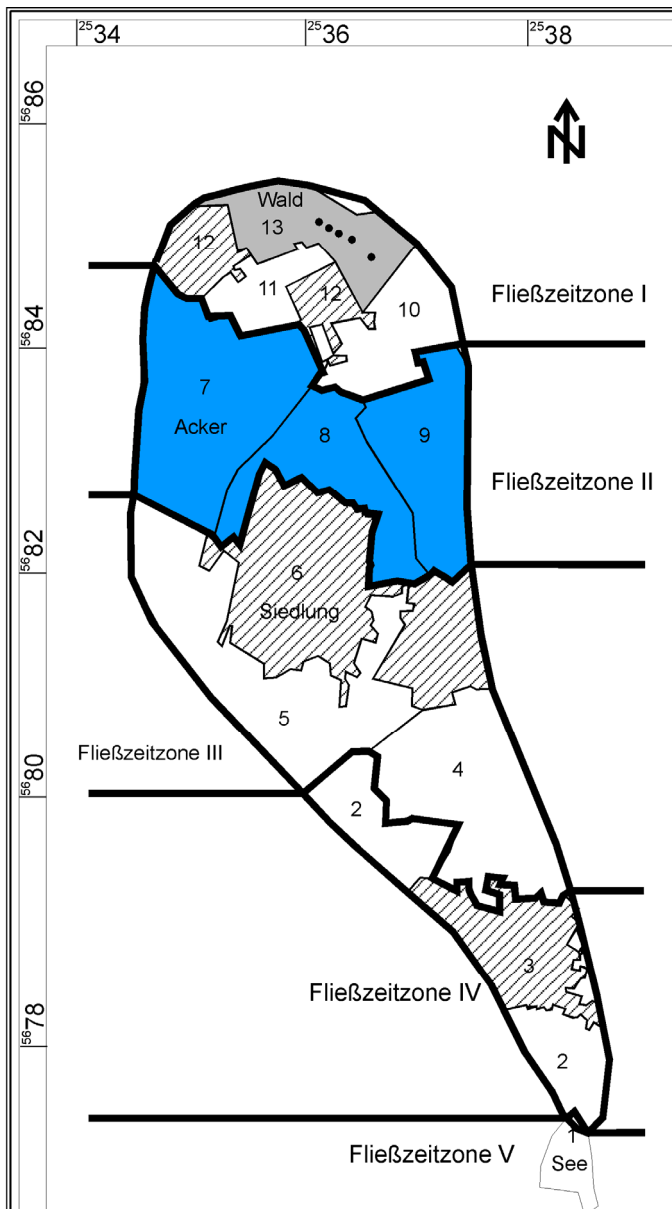


Abb. 5.5: Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld. Die in blau markierten Flächen zeigen den Bereich veränderten Stoffeintrags (Szenarien 4 und 5).

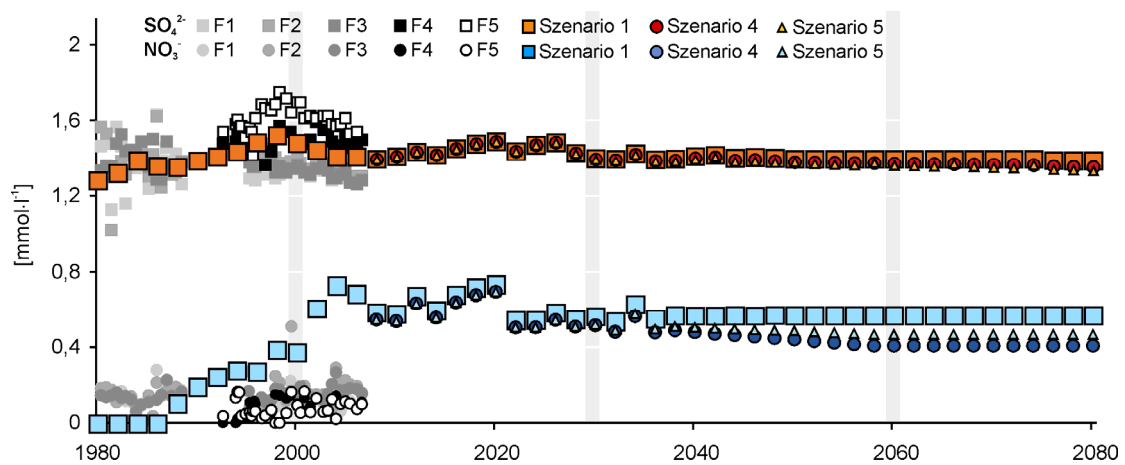


Abb. 5.6: Zeitliche Entwicklung der Sulfat- und Nitratkonzentrationen für die Messwerte der Brunnen F1 - F5 und die Modellergebnisse der Prognoseszenarien 1, 4 und 5.

## 5.2 Entwicklung eines „Tools“ zur automatisierten Datenbearbeitung (Pre- und Post-Processing)

Die Modellierung des reaktiven Stofftransports mit dem Programm PHREEQC (Parkhurst & Apello 1999) besteht aus mehreren Komponenten (Merkel & Planer-Friedrich 2008):

- Die Eingabedatei beschreibt das zu lösende Problem.
- Der geochemische Datensatz beinhaltet die zu berücksichtigenden Massenwirkungsgesetze mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten.
- In dem Programm enthalten sind der „Parser“, der die Eingabedatei analysiert und der „Solver“, der nach dem Newton-Raphson-Verfahren die Gleichungssysteme löst.
- Die Ausgabedatei enthält die Modellergebnisse in tabellarischer Form.

Mit der Eingabedatei wird vom Nutzer das zu lösende Problem in einer bestimmten Syntax definiert. Insbesondere bei komplexen Aufgabenstellungen, wie der Berechnung hydrogeochemischer Prozesse im Grundwasserleiter, ist die Erstellung und anschließende Bearbeitung der Eingabedatei sehr aufwendig und setzt fundierte Kenntnisse über die geforderte Datensyntax voraus.

Für die Durchführung der Modellierungen wird in der vorliegenden Arbeit ein softwaregestütztes Werkzeug („Tool“) entwickelt mit dessen Hilfe die PHREEQC-Eingabedatei<sup>43</sup> automatisiert generiert wird. Durch Variation von Eingangsparametern im Tool können Modellszenarien erstellt werden. In dem Tool werden strukturiert in neun Schritten systemspezifische Informationen zum betrachteten Geosystem abgefragt. Die Datenabfrage ist kompakt gestaltet und enthält optionale Funktionen die entsprechend der Aufgabenstellung aktiviert und deaktiviert werden können (Tab. 5.2, Anhang: Benutzerhandbuch). Von jedem Schritt aus kann über Schaltflächen in den vorhergehenden oder nachfolgenden Arbeitsschritten navigiert werden. Über die Schaltfläche „Protokoll“ wird das Eingabeprotokoll aufgerufen, in dem aktivierte Funktionen sowie Fehlermeldungen angezeigt werden. Vom Eingabeprotokoll aus kann in jeden Arbeitsschritt gewechselt werden.

Die so zusammengestellten Daten werden automatisiert ausgelesen, entsprechend der im Kapitel 2, 3 und 4 beschriebenen Vorgehensweise verarbeitet und mit der fest installierten Syntax zu einer Eingabedatei verknüpft. Dabei ist zu beachten, dass das Programm PHREEQC die amerikanische Schreibweise<sup>44</sup> sowohl in den Keywords als auch in den Zahlenwerten nutzt.

Das Tool ist so gestaltet, dass durch die Veränderung von Eingangsparametern und/oder Aktivierung und Deaktivierung von Funktionen eine möglichst große Spannbreite von Fragestellungen bearbeitet werden kann. Damit können mit dem Tool für sehr unterschiedliche geohydraulische und hydrogeochemische Verhältnisse in den zu untersuchenden Einzugsgebieten ein reaktives Stofftransportmodell entwickelt und in eine PHREEQC-Eingabedatei übersetzt werden. Fachkundige Nutzer können durch den strukturierten Aufbau des Tools nachträglich in jedem Datenverarbeitungsschritt Veränderungen integrieren und damit das Tool an neue Aufgabenstellungen anpassen. Das Tool entspricht damit dem Konzept „Designed for Change“.

<sup>43</sup> Mit der PHREEQC-Eingabedatei wird der reaktive Stofftransport im Grundwasserleiter in Abhängigkeit u.a. von der Landnutzungsdynamik definiert.

<sup>44</sup> Auf der Betriebsebene wird in der amerikanischen Schreibweise als Dezimal-Trennzeichen statt des Kommas ein Punkt eingestellt. Ist dies nicht der Fall, müssen vor der Berechnung im Programm PHREEQC die Kommas durch einen Punkt ersetzt werden.

Die durch das Tool erzeugte PHREEQC-Eingabedatei wird in einem Tabellenblatt aufgelistet und kann in den Anpassungen auf Korrektheit geprüft werden. Durch die Schaltfläche „Kopieren“ kann die Eingabedatei kopiert und in eine PHREEQC-Programmversion eingelesen werden.

Auf dem Tabellenblatt „Eingabedatei“ können nach der Modellberechnung über die Schaltfläche „Auswertung“ die Modelldaten aus der Ausgabedatei automatisiert in das Tool eingelesen werden. In dem Tool wird die Rohwasserbeschaffenheitsentwicklung tabellarisch und graphisch in Diagrammform dargelegt. In den Diagrammen kann zum besseren Verständnis die gemessene zeitliche Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit eingeblendet werden. Die Diagramme können im Design durch den Benutzer frei verändert werden.

Tab. 5.2: Vorgehensweise zur automatisierten Erstellung einer PHREEQC-Eingabedatei

	Bezeichnung	Eingabeparameter <sup>45</sup>
1	Allgemeine Angaben	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Modellstart, Zeitintervall, Anzahl der Stromröhren</li> <li>- Speicherort der Ausgabedatei, Ausgabe der Stoffkonzentrationen</li> </ul>
2	Stromröhren	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mischungsanteile und Fließzeiten</li> </ul>
3	Feststoffphasen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- primäre und sekundäre Feststoffphasen im Grundwasserleiter und Brunnen</li> <li>- pH-Werteinstellung im Boden</li> <li>- Reaktionskinetik mit Umsatzraten und Temperaturabhängigkeit</li> </ul> Optional: <ul style="list-style-type: none"> <li>- nicht im Datensatz enthaltene Feststoffphasen und gelöste Spezies,</li> <li>- Veränderung der Sättigungsindizes von primären Feststoffphasen</li> </ul>
4	Aufbau Stromröhren	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bereiche gleicher geochemisch-mineralogischer Zusammensetzung</li> <li>- Feststoffphasenvorrat im Grundwasserleiter</li> </ul> Optional: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Feststoff- und Gasphasenvorrat in der Bodenzone</li> </ul>
5	Ionentauscher und Oberflächenkomplexierung	Optional: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Kationen- und Anionentauscher</li> <li>- Oberflächenkomplexierung</li> </ul>
6	Startlösung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- chemische Zusammensetzung des Niederschlagswassers/Startlösung</li> </ul> Optional: <ul style="list-style-type: none"> <li>- separat für jede Stromröhre</li> </ul>
7	Standardkurven	Optional: <ul style="list-style-type: none"> <li>- zeitliche Entwicklung einzelner Parameter in Abhängigkeit von Maximalwert</li> </ul>
8	Stoffeintrag	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maximalwerte der Parameter</li> <li>- Na<sup>+</sup>:K<sup>+</sup>- und Ca<sup>2+</sup>:Mg<sup>2+</sup>-Konzentrationsverhältnisse</li> </ul> Optional: <ul style="list-style-type: none"> <li>- automatisierte Berechnung der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Konzentration</li> <li>- über die Zeit variabler Stoffeintrag (Standardkurven)</li> </ul>
9	Mischung im Brunnen	Optional: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Zwischenmischungen</li> <li>- instationäre Mischungsverhältnisse</li> </ul>

<sup>45</sup> Eine nähere Erläuterung der Eingabeparameter wird im Nutzerhandbuch im Anhang gegeben.



### 5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Am Beispiel des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“ wird gezeigt, dass die reaktive Stofftransportmodellierung die zeitliche Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit u.a. in den Parametern pH-Wert, Nitrat- Sulfat-, Eisen-, TIC- und Calciumkonzentration plausibel nachvollziehen kann. Für die Modellierung wird dabei aufgrund der fehlenden Datenbasis von stark verallgemeinernden Annahmen zum Stoffeintrag und der geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Feststoffgerüsts ausgegangen. Eine systemspezifische Anpassung in der zeitlichen Entwicklung des Stickstoffeintrags wurde nicht durchgeführt. Lediglich der maximale Stickstoffeintrag wurde in drei Szenarien auf der Grundlage von Messwerten angepasst. Dabei zeigt sich bei einem, für alle Ackerflächen gemittelten, maximalen Stickstoffeintrag von  $0,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  die größte Übereinstimmung mit der zeitlichen Entwicklung der gemessenen Rohwasserqualität. Dies schließt jedoch nicht aus, dass in Teilbereichen zeitlich begrenzt, mehr oder deutlich weniger Nitrat mit dem Sickerwasser in das Grundwasser gelangt ist.

In der Modellierung zeigt sich, dass die geochemisch-mineralogische Zusammensetzung des Feststoffgerüsts insbesondere in der Ausprägung der in ca. 10 m u GOK eingeschalteten Zwischenschicht von Bedeutung für die Rohwasserbeschaffenheit ist. Durch die in der Zwischenschicht ablaufende Denitrifikation wird die Nitratkonzentration im Grundwasser gesenkt. Sofern die reduktive Kapazität dieser Schicht abnimmt, kann mehr Nitrat mit dem Grundwasser in die Förderbrunnen gelangen und sich mit den reduzierten Grundwässern aus einer Teufe größer 20 m u GOK mischen (Abb. 5.2).

Mit Hilfe des im Office Programm MS Excel entwickelten Tools können Szenarien erarbeitet werden, die zeigen, wie sich die zeitliche Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit aufgrund unterschiedlicher Modellannahmen im prognostischen aber auch retrospektiven Modellteil ändert. So können Modellszenarien erstellt werden, in denen der maximale Stickstoffeintrag auf den einzelnen Ackerflächen variiert. Szenarien wie die Reduzierung der zukünftigen Düngeintensität aller oder einzelner Ackerflächen können Aufschluss über die Effektivität von landwirtschaftlichen Maßnahmen geben.

## Literatur

- Ball, J.W./ Nordstrom, D.K. (1991): User's Manual For Wateq4f, With Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases For Calculating Speciation Of Major, Trace and Redox Elements in Natural Waters.- US Geological Survey Open-File Report 91-183.
- Kübeck, C./ Hansen, C./ König, C./ van Berk, W./ Zervas, A./ Bergmann, A. (2010): Ableitung der Reaktivität von organisch gebundenem Kohlenstoff in redoxzonierten Grundwasserleitern - Hydrogeochemische Modellierung kinetisch angetriebener Reaktionssysteme.- In: Grundwasser, DOI 10.1007/s00767-009-0136-7
- Merkel, B./ Planer-Friedrich, B. (2008): Grundwasserchemie - Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme.- 2. Aufl., Berlin.
- Parkhurst, D.L./ Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geo-

chemical calculation.- In: US Geological Survey Water-Resource Investigations Report 99-4259.

#### Forschungsberichte

IWW (2009): Ein Prognosewerkzeug zur Berechnung der Nitratausbreitung in wasserwirtschaftlich genutzten Grundwasserleitern (WaWi-Prog) - 2. Zwischenbericht.- Mühlheim an der Ruhr.

IWW (2008): Ein Prognosewerkzeug zur Berechnung der Nitratausbreitung in wasserwirtschaftlich genutzten Grundwasserleitern (WaWi-Prog) - 1. Zwischenbericht.- Mühlheim an der Ruhr.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Entwicklung eines reaktiven Stofftransportmodells.....	2
Abb. 2.1:	Massenbilanzierung in einem repräsentativen Kontrollvolumen für den reaktiven Stofftransport im stationären Strömungsfeld unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen ( $Q$ - Durchfluss).....	16
Abb. 2.2:	A: Abstraktion der 3D Grundwasserströmung innerhalb des Einzugsgebiets eines Förderbrunnens durch Stromröhren (GWL - Grundwasserleiter; GWO - Grundwasseroberfläche). B: Definition der repräsentativen Stromlinie für jede Stromröhre. C: Überführung der Stromröhre in ein STM anhand der Fließzeit (MIX - Mischung).....	18
Abb. 2.3:	Schematische Stromliniendarstellung eines Grundwassereinzugsgebiets mit der Unterteilung in drei Fließzeitzonen I, II, III. Für die Fließzeitzone II ist die repräsentative Fließzeit ( $t_k$ ) markiert.....	20
Abb. 2.4:	Schematische Darstellung der Grundwasserströmung anhand einer Stromröhre im „Stream Tube Modell“. Innerhalb der Stromröhre ist der Durchfluss konstant, während die durchströmte Querschnittsfläche und die Filtergeschwindigkeit variieren. ....	22
Abb. 2.5:	A) Schematische Darstellung des reaktiven Stofftransports im 3D Grundwasserleiter mit zwei geologischen Schichten (Layer). B) Abstraktion der Grundwasserströmung durch 1D Stromröhren. Die Zellen einer Stromröhre besitzen ein konstantes (wassererfülltes) Porenvolumen ( $V_1, V_2$ ) ( $t$ - Zeitpunkt).....	24
Abb. 2.6:	Schematische Darstellung zur Berechnung der Lagehöhe einer Stromröhre im 3D Grundwasserleiter (GWL) ( $m$ - Grundwassermächtigkeit; $z$ - Lagehöhe; $a$ - Lagehöhe bezogen auf Sohlfläche; $t$ - Zeitpunkt). ....	25
Abb. 2.7:	Schematische Darstellung zur Berechnung der Lagehöhe einer Stromröhre im 3D Grundwasserleiter mit zwei geologischen Schichten (Layer) mit unterschiedlichen Durchlässigkeitsbeiwerten ( $k_f$ ) ( $m$ - Grundwassermächtigkeit; $z$ - Lagehöhe; $a$ - Lagehöhe bezogen auf Sohlfläche; $t$ - Zeitpunkt).....	26
Abb. 2.8:	Stromliniendarstellung der Grundwasserströmung (SPRING®, delta_h GmbH) im Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld (SWK Aqua GmbH) (GWM - Grundwassermessstelle). ....	29
Abb. 2.9:	Fließzeitzonen I bis V im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld. Innerhalb der Fließzeitzonen sind Einzelflächen unterschieden, die beginnend mit der am weitesten vom Förderbrunnen entfernten Einzelfläche fortlaufend nummeriert sind.....	30
Abb. 2.10:	Gehalte im Feststoff an organisch gebundenem Kohlenstoff (OC) in den Bohrungen 281 und 282 im Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld (verändert nach IWW 2009). ....	32
Abb. 2.11:	Tiefenprofile des Redoxpotentials in den Grundwassermessstellen (GWM) 249, 250, 251, 253, 257, 261, 262, 281 und 282 ( $m$ u MP - Meter unter Messpunkt).....	34
Abb. 3.1:	Jährlicher Mineraldüngeraufwand (Wodsak et al. 2008). Die Datenlücke in den Wirtschaftsjahren 1990(/91), 1991(/92) und 1992(/93) tritt aufgrund einer damals noch nicht vereinheitlichten Erhebungsgrundlage in den alten und neuen Bundesländern auf. ....	43
Abb. 3.2:	Entwicklung des Flächenbilanz-Überschusses für Stickstoff (Daten zusammengestellt aus: <sup>①</sup> Köster et al. 1988, <sup>②</sup> Haas et al. 2005, <sup>③</sup> UBA 2007, <sup>④</sup> LANUV 2009). ....	48
Abb. 3.3:	Standardkurve zur zeitlichen Entwicklung der Stickstoffeinträge.....	48
Abb. 3.4:	Aus den gemessenen Nitratkonzentrationen in den Grundwassermessstellen unter Wald und Ackerfläche über die Standardkurve abgeleitete maximale Stickstoffeinträge für das Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld.....	51
Abb. 3.5:	Korrelation der Sulfat- und Chloridkonzentration mit der Nitratkonzentration und der Alkaliionen- mit der Chloridkonzentration im oberflächennahen Grundwasser der Grundwassermessstellen 224, 226, 229, 230, 234, 210 und 214 im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld.....	52
Abb. 3.6:	Calcium zu Magnesium Verhältnis im oberflächennahen Grundwasser der Messstellen 224, 226, 229, 230, 234, 210 und 214 im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld.....	54
Abb. 3.7:	Zusammenhang zwischen pH-Wert und $HCO_3^-$ -Konzentration für konstante $pCO_2$ -Werte (Messdaten aus den Messstellen 224, 226, 229, 230 und 234, 210 und 214; „Forstwald“, Krefeld).....	55
Abb. 3.8:	Korrelation der gemessenen und modellierten Nitratkonzentration mit der Sulfat- und Chloridkonzentration bzw. der Magnesium- mit der Calciumkonzentration im oberflächennahen Grundwasser der Grundwassermessstellen 224, 226, 229, 230 und 234, 210 und 214 im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld.....	57

Abb. 3.9:	Gemessene und modellierte Erdalkali-Ionenkonzentration aufgetragen gegen die Nitratkonzentration. Im oberen Diagramm wird im Modell das $\text{NO}_3^-:\text{NH}_4^+$ -Verhältnis und im unteren Diagramm der $\text{pCO}_2$ variiert.....	58
Abb. 3.10:	Links: Modellierte und gemessene Calciumkonzentration der Grundwassermessstellen (GWM) 210, 214, 224, 226, 229, 230 und 234 in Abhängigkeit von der $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration. Rechts: Der gemessene pH-Wert in Abhängigkeit von der $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration für die einzelnen GWM. Die Linien bilden die modellierte Entwicklung des pH-Werts und der $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration bei unterschiedlichen Kohlendioxidpartialdrücken ( $\text{pCO}_2$ ) ab ( $\text{c}(\text{NO}_3^-)$ in $[\text{mmol l}^{-1}]$ .....	59
Abb. 3.11:	Korrektur der Nitratkonzentration anhand der modellierten Sulfatkonzentration für die Grundwassermessstellen (GWM) 224, 210 und 214.....	60
Abb. 4.1:	Die Grundwassermessstellen (GWM) (224, 262), (234, 253) und (250, 260, 255) liegen jeweils auf einer Stromlinie und besitzen ein gemeinsames Grundwasserneubildungsgebiet (GWN) entlang der Stromlinie (verändert nach Kübeck et al. 2010).....	71
Abb. 4.2:	Schematisches N-S Profil des Grundwasserleiters (GWL) im Wassergewinnungsgebiet „Forstwald“, Krefeld entlang der Stromlinie mit den Grundwassermessstellen 234 und 253.....	71
Abb. 4.3:	Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung der Stromröhren im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld.....	76
Abb. 4.4:	Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung der Stromröhre mit den Messstellen 234 und 253. 78	
Abb. 5.1:	Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit in der Wassergewinnungsanlage „Forstwald“, Krefeld für die Förderbrunnen F1 – F5.....	82
Abb. 5.2:	Modellvorstellung der sich in der Zeit ändernden geochemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Grundwasserleiters und der hydrogeochemischen Verhältnisse für das Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld. A) vor Beginn der Rohwasserförderung; B) nach Beginn der Rohwasserförderung; C) Ist-Zustand.....	84
Abb. 5.3:	Modellergebnisse der berechneten Nitratreintragsszenarien:.....	87
Abb. 5.4:	Zeitliche Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit für die Messwerte der Brunnen F1 - F5 und die Modellergebnisse der Prognoseszenarien 1, 2 und 3.....	89
Abb. 5.5:	Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld. Die in blau markierten Flächen zeigen den Bereich veränderten Stoffeintrags (Szenarien 4 und 5).....	90
Abb. 5.6:	Zeitliche Entwicklung der Sulfat- und Nitratkonzentrationen für die Messwerte der Brunnen F1 - F5 und die Modellergebnisse der Prognoseszenarien 1, 4 und 5.....	90

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Unterteilung des Wassergewinnungsgebiets „Forstwald“, Krefeld in Fließzeitzone (FZZ) mit einer repräsentativen Fließzeit (repr. FZ), Fläche und Grundwasserneubildung (GWN). Anhand der repr. FZ werden die sich unter den Einzelflächen bildenden Stromröhren (SR) in Zellen untergliedert. ....	31
Tab. 2.2:	Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen an ausgewählten Sedimentproben – Feststoffgehalte an Gesamtkohlenstoff (C gesamt), anorganisch gebundenem Kohlenstoff (C anorg.), Gesamtschwefel (Gesamt-S.), Disulfidschwefel (=Pyrit-S) in den Bohrungen 281 und 282 („Forstwald“).....	32
Tab. 2.3:	Für die Grundwasserhöhengleichen (GWH) aus der geohydraulischen Modellierung in SPRING® bestimmten Mittelwerte für die Filtergeschwindigkeit ( $v_f$ ), Fließzeit und den Durchfluss (Q). Berechnung der durchströmten Querschnittsfläche (A) entlang der GWH und Länge (L) der GWH .....	35
Tab. 2.4:	Für die durch die Stromröhren in den Fließzeitzone (FZZ) berechnete Zellenanzahl und Grundwasserhöhengleiche (GWH). Bestimmung der zellbezogenen Lage der Zwischenschicht und der Schichtgrenze zwischen oberen und unteren Grundwasserleiterbereich im STM .....	35
Tab. 3.1:	Beschaffenheit des Modellniederschlags (* die Konzentration der im Wasser gelösten Karbonatspezies wird über das Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO <sub>2</sub> -Partialdruck von 1·10 <sup>-3,5</sup> atm berechnet; ** Wert nach Ausgleich der Ladungsbilanz) (IWW 2009).....	46
Tab. 3.2:	Auflistung der im oberflächennahen Grundwasser verfilterten Messstellen im Einzugsgebiet „Forstwald“, Krefeld und ihre Nitratkonzentrationen .....	51
Tab. 4.1:	Berechneter Stoffeintrag in das oberflächennahe Grundwasser.....	74
Tab. 4.2:	Gegenüberstellung gemessener (gem.) und berechneter (ber.) Beschaffenheitsparameter für die Grundwassermessstellen (GWM) der Gruppen I-III.....	75
Tab. 5.1:	Gehalte an reaktiven Feststoffphasen in den Zellen der Modellstromröhren.....	86
Tab. 5.2:	Vorgehensweise zur automatisierten Erstellung einer PHREEQC-Eingabedatei .....	92



## Anhang





# Tool zur automatisierten Erstellung und Bearbeitung von PHREEQC-Eingabedateien

## I. Nutzerhandbuch

Basierend auf einem mit dem Office-Programm MS Excel erstellten Tool wird im Folgenden ein makrogestütztes Datenbearbeitungsprogramm in seiner Handhabung dokumentiert. In dem Tool wird die dem reaktiven Stofftransportmodell zugrunde liegende PHREEQC-Eingabedatei<sup>1</sup> automatisiert generiert und die Modellergebnisse tabellarisch und graphisch ausgewertet. Daten sowie Informationen zum Modellaufbau werden mit dem Tool in einer strukturierten Abfrage system-spezifische zusammengestellt, verarbeitet und in eine PHREEQC-Eingabedatei integriert. Für die direkte Nutzung der mit dem Tool erzeugten PHREEQC-Eingabedatei muss in der Systemsteuerung die amerikanische Schreibweise der Dezimaltrennung (Punkt) eingestellt werden.

Die Datenabfrage ist in neun systematisch aufeinander aufbauende Arbeitsschritte untergliedert, zwischen denen über die Schaltflächen „WEITER“ und „ZURÜCK“ navigiert werden kann. Werden Anpassungen in einem bestehenden Modell vorgenommen, sollten diese beginnend mit dem ersten Arbeitsschritt durchgeführt werden. Die zu bearbeitenden Zellen sind gelb markiert. Andersfarbige Zellen sollten in der Standard-Tool-Version nicht verändert werden. Über die Schaltfläche „*Protokoll*“ wird das Eingabeprotokoll aufgerufen, das alle, bis zu dem Zeitpunkt aktivierte Funktionen sowie Fehlermeldungen anzeigt. Vom Eingabeprotokoll aus kann in jeden Arbeitsschritt sowie zur Eingabedatei gewechselt werden.

### 1 Allgemeine Angaben

Im ersten Arbeitsschritt werden (Abb. I.1):

- der Zeitpunkt, zu dem das erste Rohwasser modelliert werden soll („Modellstart“),
- die diskretisierenden Zeitschritte („Zeitintervall“),
- die „Anzahl der Stromröhren“ (max. 15) und damit die Anzahl der Flächen, in die das Einzugsgebiet unterteilt wird und
- die in der Ausgabedatei aufzulistenden Stoffkonzentrationen (max. 14) abgefragt.

Durch Betätigen der Schaltfläche „aktualisieren“ unter dem Stichwort „speichern unter“ wird der Speicherpfad der mit dem Tool installierten Ausgabedatei („Auswertung.dat“) aktualisiert.

### 2 Stromröhren (SR)

Entsprechend der Flächennutzung wird jeder Stromröhre einer Kategorie (Uferfiltrat, Acker, Siedlung oder Wald) zugeordnet (Abb. I.2). Dabei ist die Unterscheidung zwischen unter Oberflächengewässern und Landfläche neu gebildetem Grundwasser für den syntaktischen Aufbau der Stromröhre von Bedeutung.

---

<sup>1</sup> Mit der PHREEQC-Eingabedatei wird der reaktive Stofftransport im Grundwasserleiter in Abhängigkeit u.a. von der Landnutzungsdynamik in einer bestimmten Syntax definiert.

**Allgemeine Angaben**

Modellstart: 1980 JJJJ  
 Zeitintervall: 2 Jahre  
 Anzahl der Stromröhren: 13

Speichern unter: Aktualisieren: E:\Auswertung.dat  
 Ausgabe Ionenkonzentration: Ca Fe Fe(2) Fe(3) Fulvate H H(0) H(1) Humate

WEITER Protokoll

Abb. I.1: Allgemeine Angaben.

Für jede Stromröhre wird der Anteil, mit dem sich das Grundwasser im Brunnen zumischt („Mischungsanteil“) und die „Fließzeit“, die das strömende Grundwasser vom Ort der Neubildung bis zu Förderbrunnen benötigt, definiert. Die Summe aller Mischungsanteile entspricht standardmäßig 100 %. Aus der Fließzeit und dem Zeitintervall (1. Arbeitsschritt) wird die „Zellenanzahl“ automatisch berechnet. Den Stromröhren unter Acker, Siedlung und Wald wird dabei eine zusätzliche Zelle, die die Bodenzone repräsentiert, zugewiesen. Die Stromröhren sind beginnend mit der höchsten Zellenanzahl zu ordnen (Abb. I.2). In der Standard-Tool-Version ist die Gesamtzellenanzahl pro Stromröhre auf 20 begrenzt. Über die Schaltfläche „Inhalte löschen“ können alle Eingaben gelöscht werden.

Bei einer syntaktisch inkorrekten Eingabe der Daten werden Fehlermeldungen eingeblendet (Bsp. Abb. I.2: „maximale Zellenanzahl ist 20“), die als Hilfen für die Eingabe der Daten in der Standard-Tool-Version genutzt werden können. Bei Anpassungen des Tools an neue Fragestellungen können diese gegebenenfalls ignoriert werden.

**Stromröhren (SR)**

Bemerkungen

Stromröhre	Bezeichnung	Mischungsanteil [%]	Fließzeit [a]	Zellenanzahl	Inhalte löschen
1	Uferfiltrat	50	45	23	maximale Zellenanzahl ist 20
2	Wald	5.9	37.5	20	
3	Siedlung	4.7	37.5	20	
4	Acker	12.3	29	16	
5	Uferfiltrat	10.3	29	16	
6	Siedlung	8.9	29	16	
7	Acker	9.8	16.25	9	
8	Acker	5.5	16.25	9	
9	Acker	5.7	16.25	9	
10	Acker	4.4	2.167	2	
11	Acker	2.5	2.167	2	
12	Siedlung	2.1	2.167	2	
13	Wald	7.1	2.167	2	
14					
15					
Σ		129.2	Überarbeitung der Mischungsanteile		

ZURÜCK WEITER Protokoll

Abb. I.2.: Definition der Stromröhren durch einen Mischungsanteil und die Fließzeit.

### 3 Feststoffphasen (FP)

Im dritten Arbeitsschritt werden die primären und sekundären Feststoffphasen im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters sowie die bei der Mischung im Brunnen sich sekundär bildenden Feststoffphasen definiert. Dazu werden die Feststoffphasen in die entsprechend markierten Bereiche eingetragen. Dabei sollte die Nomenklatur aus der gewählten Datenbasis (z.B. WA-TEQ4F) übernommen werden. Im Gegensatz zu den primären Feststoffphasen werden die se-

kundären Phasen ohne Vorrat in dem Modell bestimmt. Für den Brunnen können standardmäßig ausschließlich sekundäre Feststoffphasen eingetragen werden. Nicht im Datensatz enthaltene Feststoffphasen und gelöste Spezies können über die Schaltflächen „Feststoffphasen“ bzw. „Solution Spezies“ in das Modell integriert werden (Abb. I.3). Dazu werden die Massenwirkungs-gesetze mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten in die gekennzeichneten Zellen einge-tragen.

Der Sättigungsindex (SI) der primären Feststoffphasen im Grundwasserleiter und der sekun-dären Phasen im Brunnen können über die Schaltfläche „SI-Werte“ variiert werden (Abb. I.3). Dadurch können Lösungen definiert werden, die an einer Feststoffphase über- oder unterschättigt sind.

Organisch gebundener Kohlenstoff kann in feststoffgebundener (OC) und/oder gelöster Form (DOC) mit einer Formel (standardmäßige Vorgabe:  $\text{CH}_2\text{O}$ ) im Modell integriert werden. Über die Schaltfläche „Kinetik“ werden die Umsatzraten mit einer optional wählbaren Tempera-turabhängigkeit und dem Refraktäranteil eingegeben (Abb. I.4). In dem Tool sind Umsatzraten als Standard hinterlegt, die durch Betätigung der Schaltfläche „Standard einlesen“ aufgerufen werden können. Der Standard basiert auf den durch Kübeck et al. (2010, 2009)<sup>2</sup> ermittelten Wer-ten für die Wassergewinnungsgebiete „Forstwald“ (OC) und „Auf dem Grind“ (DOC) und kann bei unbekannten Umsatzraten als erste Näherung im Modell genutzt werden.

**Feststoffphasen (FP)**

**Grundwasserleiter**  
Primäre Feststoffphasen (Gleichgewicht)

Calcite
Pyrite
Fe(OH)3(a)

Sekundäre Feststoffphasen (Gleichgewicht)


-----

Kinetik OC

Formel CH<sub>2</sub>O

Kinetik

**Brunnen**  
Feststoff-/Gasphase (Gleichgewicht)

Fe(OH)3(a)
Calcite

**Bodenzone**  
mit Feststoffphase

pH-Werteinstellung
Cc+Dol

ZURÜCK WEITER Protokoll Definition thermodynamischer Gleichgewichtsreaktionen Feststoffphasen SI-Werte Solution-Spezies

**Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten der Feststoffphasen**

Calcite	
Gleichung	CaCO <sub>3</sub> = Ca+2 + CO <sub>3</sub> -2
log_k	-8.48 für 25°C
delta_h	-2.297 kcal

**SI-Werte**

Grundwasserleiter

Calcite	
Pyrite	11.2
Fe(OH)3(a)	

Brunnen

Fe(OH)3(a)	4
Calcite	

Abb. I.3: Definition der primären und sekundären Feststoffphasen in der Bodenzone, dem Grundwasserleiter und Brunnen.

<sup>2</sup> Kübeck, C./ Hansen, C./ König, C./ van Berk, W./ Zervas, A./ Bergmann, A. (2010): Ableitung der Reaktivität von organisch gebundenem Kohlenstoff in redoxzonierten Grundwasserleitern - Hydrogeochemische Modellierung kinetisch angetriebener Reaktionssysteme.- In: Grundwasser DOI 10.1007/s00767-009-0136-7.

Kübeck, C./ Hansen, C./ Bergmann, A./ Kamphausen, S./ König, C./ van Berk, W. (2009): Model Based Raw Water Quality Management - Manganese mobilization Induced by Bank Filtration.- In: Clean 12, S. 945-954.

**Kinetik - Ratenkonstanten**

**CH<sub>2</sub>O**

O<sub>2</sub>  mol/(l·s)

NO<sub>3</sub>  mol/(l·s)

SO<sub>4</sub>-2  mol/(l·s)

Temperaturabhängigkeit ☐

$b^*((TK-273)-20)$

$b=$

**Refraktäranteil**  mol pro l Porenvolumen

**DOC**

O<sub>2</sub>  mol/(l·s)

NO<sub>3</sub>  mol/(l·s)

SO<sub>4</sub>-2  mol/(l·s)

MnO<sub>2</sub>/Fe(OH)<sub>3</sub>/...

Temperaturabhängigkeit ☒

$b^*((TK-273)-20)$

$b=$

**Refraktäranteil**  mol pro l Porenvolumen

Abb. I.4: Bestimmung der Umsatzraten für den kinetisch kontrollierten Abbau von organisch gebundenem Kohlenstoff.

In der Bodenzone unter Acker, Siedlung und Wald wird der Modell-pH-Wert entweder durch Lösung oder Fällung einer Feststoffphase wie Calcit („mit Feststoffphase“) auf einen definierten pH-Wert („pH-Werteinstellung“) oder im Gleichgewicht („Gleichgewicht“) optional mit einer Feststoffphase („mit Feststoffphase“) eingestellt.

#### 4 Aufbau Stromröhren

Die Stromröhren können in der Standard-Tool-Version in maximal vier Abschnitte unterschiedlicher geochemisch-mineralogischer Zusammensetzung gegliedert werden. Für jeden Abschnitt innerhalb einer Stromröhre wird der Vorrat der primären Feststoffphasen im Grundwasserleiter festgelegt. Dazu werden zunächst die Stromröhrenabschnitte mit den jeweiligen Zellbereichen definiert. Wie die Abbildung I.5 an einem Beispiel zeigt, wird für jeden Abschnitt die jeweils höchste Zellnummer in die entsprechende Spalte eingetragen.

Die Stromröhren, in denen entweder die maximale Zellanzahl nicht enthalten oder die Abfolge der Zellnummern fehlerhaft ist, werden in der Standard-Tool-Version mit einer Fehlermeldung markiert (z.B. „**Bereiche überarbeiten**“). Über die Schaltfläche „Inhalte löschen“ kann die Eingabe gelöscht werden.

Innerhalb der gewählten Stromröhrenabschnitte wird in der in der Abbildung I.6 gezeigten Tabelle der Feststoffphasenvorrat [Mol pro einem Liter Porenvolumen; mol·l<sup>-1</sup>] festgelegt. Mit der integrierten Umrechnungshilfe kann über die Mineralkorndichte und die Molmasse der Feststoffphase die Feststoffgehalte im Sediment von [Gew.-%] in die im Modell geforderte Einheit

Aufbau Stromröhren						
Stromröhre	Bezeichnung	Bereiche gleicher geochemischer Eigenschaften [einschließlich Zellnr.]				Zellenanzahl
		1	2	3	4	
1	Uferfiltrat	5	6	7	6	20
2	Acker	2	3	7	20	20
3	Siedlung	2	3	7	20	20
4	Acker	5	6	16		16
5	Acker	5	6	16		16
6	Siedlung	5	6	16		16
7	Acker	4	5	9		9
8	Acker	4	5	9		9
9	Acker	4	5	9		9
10	Acker	2				2
11	Acker	2				2
12	Siedlung	2				2
13	Wald	2				2
14						
15						

Bereiche überarbeiten

Abb. I.5: Unterteilung der Stromröhren in Abschnitte gleicher geochemisch-mineralogischer Zusammensetzung.

Stromröhre	Feststoffphase	Grundwasserleiter				Feststoff-/Gasphase	Bodenzone Phasenvorrat [mol/l]	
		Gehalt [mol pro 1l Porenvolumen]						
1 Uferfiltrat  <div>Übernehmen für alle Stromröhren</div>	Calcite Pyrite Fe(OH)3(a)	1	2	3	4	Aktivierung <input type="checkbox"/>		
		0.08	0.4	0.08	1.06			
			0.013		0.013			
	OC	0.2	2.53	0.2	0.202			
2 Acker	Calcite Pyrite Fe(OH)3(a)	0.08	0.4	0.08	1.06	Aktivierung <input checked="" type="checkbox"/>		
			0.013		0.013		Mackinawite	0.01
							CO2 O2	0.01
	OC	0.2	2.53	0.2	0.202			
3 Siedlung	Calcite Pyrite Fe(OH)3(a)	0.08	0.4	0.08	1.06	Aktivierung <input type="checkbox"/>		
	OC							

Umrechnungshilfe

effektive Porosität	0.25	
Mineralkorndichte	2650	kg/m³
Sedimentdichte	1987.5	kg/m³
	7.95	kg pro 1l Porenvolumen
Gew%	0.02	
Molmasse	120	
Gehalt	0.01325	mol pro 1l Porenvolumen

Abb. I.6: Definition des Feststoffphasenvorrats im Grundwasserleiter und der Bodenzone (Bildausschnitt).

[mol·l<sup>-1</sup>] umgerechnet werden. Die für die erste Stromröhre definierten Phasenvorräte können durch Aktivierung der Schaltfläche „Übernehmen für alle Stromröhren“ automatisiert in alle Stromröhren eingelesen werden.

Optional können für jede Stromröhre, die eine Bodenzone einschließen (Acker, Siedlung und Wald), die in der Bodenzone enthaltenen Feststoff- und Gasphasen in ihren Phasenvorräten definiert werden. Diese Funktion wird über eine Schaltfläche aktiviert (roter Kreis, Abb. I.6). In der Spalte „Gas- und Feststoffphasen“ erscheinen dabei standardmäßig die Gasphasen CO<sub>2(g)</sub> und O<sub>2(g)</sub>. In der Standard-Tool-Version können zusätzlich zwei weitere Phasen (Gas- und Feststoffphasen) in der Modell-Bodenzone mit einem Phasenvorrat vorgegeben werden. Wird kein Wert angegeben, so wird im Modell automatisch ein Vorrat von 10 mol·l<sup>-1</sup> eingesetzt. Anders als die Feststoffphasen in den folgenden Zellen der Stromröhre wird in der Zelle der Bodenzone zu jedem Modellierungsschritt der hiermit vorgegebene Phasenvorrat aufgerufen und reagiert mit dem Sickerwasser. Eine zeitliche Veränderung des Phasenvorrats ist in der Standard-Tool-Version nicht vorgesehen. Diese Funktion ist insbesondere bei der Belüftung von grundwasserbeeinflussten Böden interessant. So kann es beim Grünlandumbruch u.a. in Gleyböden zur oxidativen Lösung von Eisenmonosulfid und damit der Freisetzung von Sulfat und Eisen kommen.

## 5 Ionentauscher (IT) und Oberflächenkomplexierung (OK)

Das Modell kann durch Aktivierung der Funktion Ionentauscher (roter Kreis, Abb. I.7) den Austausch von Ionen an feststoffgebundenen Kationen- und/oder Anionentauschern berücksichtigen. Dazu wird in jeder Stromröhre für ein oder mehrere Teilabschnitte der Kationentauscher („X<sup>-</sup>“) und/oder der Anionentauscher („Y<sup>+</sup>“) ausgewählt und mit einem Gehalt pro Zelle [mol·l<sup>-1</sup>] vorgegeben<sup>3</sup>. Dabei bezieht sich in der Standard-Tool-Version der Phasenvorrat auf alle Abschnitte einer Stromröhre. Über die Schaltfläche „IT“ können die zu berücksichtigenden Mas-

<sup>3</sup> Für die in das Modell standardmäßig integrierten Ionenaustauscher „X<sup>-</sup>“ und „Y<sup>+</sup>“ sind im Datensatz WATEQ4F Massenwirkungsgesetze mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten integriert.

senwirkungsgesetzte für das Tauschermaterial mit den Gleichgewichtskonstanten definiert werden.

Analog dazu kann die Komplexierung an der Oberfläche von Feststoffphasen (z.B. Eisenhydroxid) im Modell integriert werden. Im Tool standardmäßig wählbar ist eine schwache Komplexierung („Hfo\_w“) und/oder eine starke Komplexierung („Hfo\_s“)<sup>4</sup>. Die Definition einer oberflächenkomplexierenden Feststoffphase erfordert Angaben zur Größe der Oberfläche [ $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] sowie der Anzahl der Bindungsstellen pro Mol Feststoffphase [ $\text{sites} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]. Optional können über die Schaltfläche „OK“ Massenwirkungsgesetze definiert werden.

Stromröhre	Bezeichnung	Bereiche gleicher geochemischer Eigenschaften				mol/l
		1	2	3	4	
1	Uferfiltrat	X-	Y+			
2	Acker					
3	Siedlung					
4	Acker	X-				
5	Acker	Y+				
6	Siedlung	X-/Y+				
7	Acker					
8	Acker					
9	Acker					
10	Acker					
11	Acker					
12	Siedlung					
13	Wald					
14						
15						

X- Kationentauscher  
Y+ Anionentauscher

Definition der thermodynamischen Gleichgewichtsreaktion

IT

Abb. I.7: Definition des Ionentauschers.

## 6 Chemische Zusammensetzung der Startlösung

Die Beschaffenheit des sich unter Acker, Siedlung und Wald neu gebildeten Grundwassers wird in der Bodenzone berechnet. Dabei reagiert eine Startlösung (z.B. Niederschlagswasser) mit den in der Bodenzone enthaltenen Gas- und Feststoffphasen sowie den durch die Düngung und Deposition eingetragenen Stoffen. Die chemische Beschaffenheit der Startlösung kann im sechsten Arbeitsschritt entweder für alle Stromröhren gleich oder für jede Stromröhre einzeln definiert werden. In dem Tool implementiert ist eine Standardlösung, die über die Schaltfläche „Standard einlesen“ in dem Modell vorgegeben werden kann (Abb. I.8). Die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe in der Standardlösung orientieren sich an den für die Station „Waldhof“ (Niederschlags-Messnetzes des Umweltbundesamts) für das Jahr 1998 gemittelte Niederschlagsbeschaffenheit (Beilke & Uhse 1999)<sup>5</sup>.

Durch die separate Vorgabe einer Startlösung können beispielsweise Stromröhren definiert werden, die ein Grundwasser unbekannten Alters und Neubildungsorts beinhalten. Dazu wird die chemische Zusammensetzung des Grundwassers als Startlösung vorgegeben. Sofern im Arbeitsschritt „Feststoffphasen“ der Phasenvorrat der Bodenluft und im folgenden Arbeitsschritt „Stoffeintrag“ der Stoffeintrag über die Düngung und Deposition Null gesetzt wird, kann damit u.a. der Aufstieg von Wasser aus tieferen geologischen Schichten modelliert werden.

<sup>4</sup> Für die in das Modell standardmäßig integrierte Oberflächenkomplexierung mit „Hfo\_w“ und „Hfo\_s“ sind im Datensatz WATEQ4F Massenwirkungsgesetze mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten integriert.

<sup>5</sup> Beilke, S./ Uhse, K. (1999): Jahresbericht 1998 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes.- 66/99 ISSN 0722-186X.



**Chemische Zusammensetzung des Startlösung am Beginn der Fließstrecke / SOLUTION 0** (gilt nicht für Uferfiltrat)

SOLUTION 0: gleiche Zusammensetzung in allen Stromröhren ☐

ZURÜCK WEITER Protokoll

Parameter			
Temp	10	°C	
pH	5		
S(6)	2	mg/l	
N(5)	2	mg/l	as NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
N(3)	0.75	mg/l	as NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
C(4)	1	mg/l	CO <sub>2</sub> (g) -3.5
Na	0.4	mg/l	
K	0.1	mg/l	
Ca	0.5	mg/l	charge
Mg	0.1	mg/l	

Standard\* einlesen \*für Grundwasserneubildung; gemittelte Niederschlagswasserzusammensetzung

Abb. I.8: Chemische Zusammensetzung der Startlösung in den Stromröhren.

## 7 Relative Entwicklung der Parameter des Stoffeintrags (Standardkurven)

Im siebten Arbeitsschritt können Standardkurven definiert werden, die die zeitliche Entwicklung von Parametern wie der Nitrat-, Sulfat- oder Sauerstoffkonzentration im Modell vorgeben<sup>6</sup>. Dazu wird in der Kopfzeile der Tabelle in der Abbildung I.9 der Standardkurve eine Bezeichnung zugeordnet. Entsprechend der vorgegebenen Zeiteinteilung in der Tabelle kann anschließend die relative Entwicklung des betrachteten Parameters in Prozent vom Maximalwert eingetragen werden (Kap. 3.2.2). Die Daten werden in einem Diagramm grafisch ausgewertet. So können in max. 12 Spalten zeitliche Entwicklungen von Parametern oder Stoffeintragsszenarien im Tool hinterlegt werden.

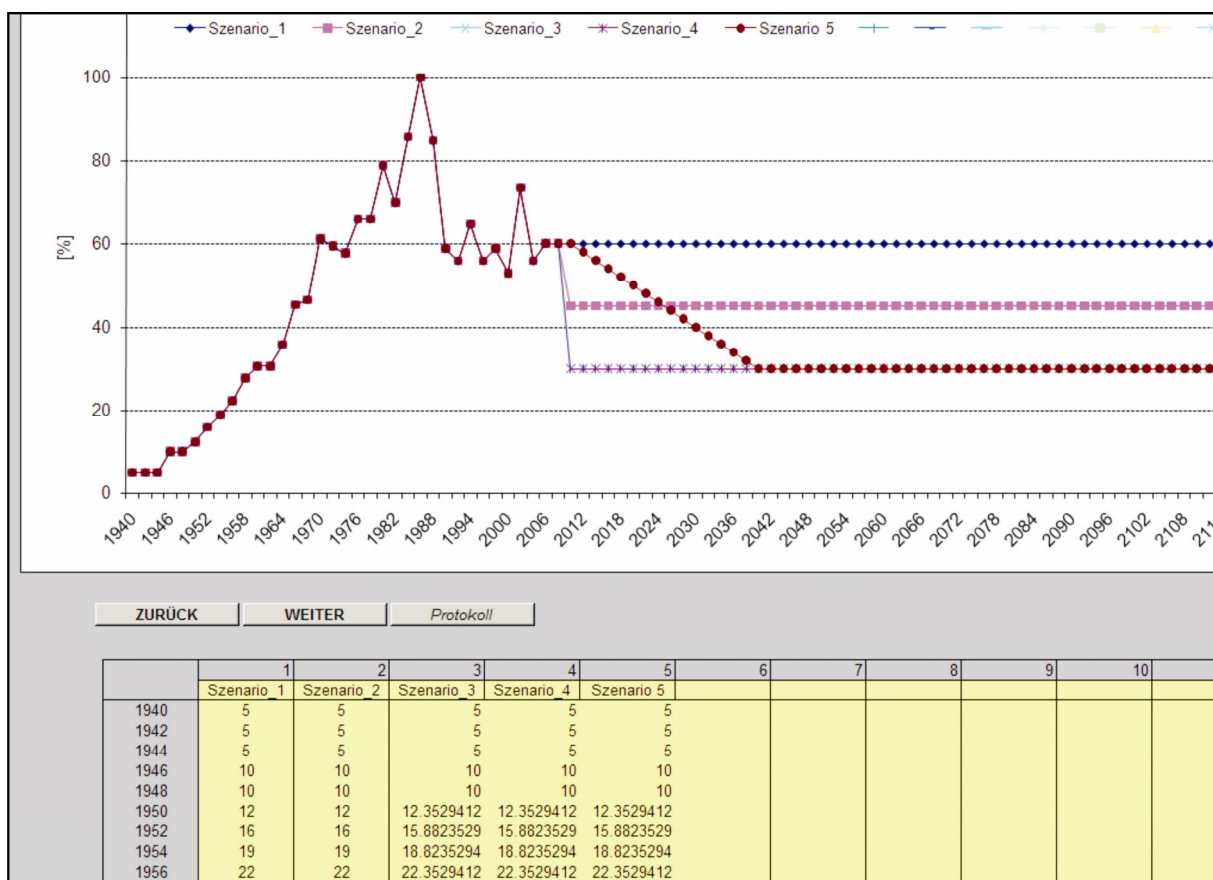


Abb. I.9: Zeitliche Entwicklung des Stoffeintrags (Standardkurven) (Bildausschnitt).

<sup>6</sup> Mit der Standardkurve wird die relativ zum Maximalwert zeitliche Entwicklung eines Parameters bezeichnet.

## 8 Stoffeintrag

Mit dem Stoffeintrag wird festgelegt, wie viel eines Stoffes bezogen auf einen Liter in das Grundwasser über das Sickerwasser oder Uferfiltrat eingetragen wird. Für jede Stromröhre kann im Modell zwischen einem zeitlich variablen und konstanten Stoffeintrag gewählt werden. Bei einem konstanten Eintrag wird einmalig die Grundwasserbeschaffenheit mit Werten („Standardwert“) festgelegt. Das Tool unterscheidet dabei zwischen unter Oberflächengewässern (Uferfiltrat) und Landfläche neu bildeten Grundwasser (Abb. I.10). So wird beim Uferfiltrat anstelle eines  $\log pO_2$  die Sauerstoffkonzentration im Wasser abgefragt. Im Gegensatz zum Uferfiltrat, mit einer variablen Temperatur, wird im landseitig neu bildeten Grundwasser standardmäßig von einer Temperatur von 10°C ausgegangen.

Die Eingabe des Stoffeintrags kann durch Aktivieren der Funktion „Korrelation“ vereinfacht werden. Unter Nutzung der im Kapitel 3.3.1 und 3.3.2 vorgestellten Vorgehensweise kann durch Stoffkorrelationen die Grundwasserbeschaffenheit aus der maximalen Nitrat- und Hydrogenkarbonatkonzentration ( $K_S$ -Wert) und dem pH-Wert berechnet werden. Diese Korrelationsgleichungen werden am Anfang des Arbeitsschritts in die dafür vorgesehenen Zellen eingetragen (Abb. I.11). In der Standard-Tool-Version können zwei unterschiedliche Stoffeintragstypen durch Stoffkorrelationen („Grundwasser Korrelation 1 und 2“) vorgegeben werden. Unabhängig von der Funktion „Korrelation“ werden die Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natriumkonzentrationen entsprechend der im Kapitel 3.3.1 beschriebenen Vorgehensweise berechnet. So muss auch bei Deaktivierung der Stoffkorrelation das Konzentrationsverhältnis zwischen  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  sowie  $K^+$  und  $Na^+$  festgelegt werden.

		Stromröhre	Parameter	Max./Standard	Standardkurve	1940	1942	1944			
<input checked="" type="checkbox"/> Korrelation <input type="checkbox"/> konstanter Stoffeintrag Phasenvorrat c(NO <sub>3</sub> -) : c(NH <sub>4</sub> +) 1: 0 c(Mg+2) : c(Ca+2) 1: 1	1	Uferfiltrat 1	pH	6		1	1	1			
			Temp	10	°C	1	1	1			
			NO <sub>3</sub> -	30	mg/l	0.05	0.05	0.05			
			SO <sub>4</sub> -2		mg/l						
			TIC	3	mmol/l	1	1	1			
			Cl-		mg/l						
			O(0)	4	mg/l	1	1	1			
			DOC	0	mg/l	1	1	1			
			<input checked="" type="checkbox"/> Korrelation <input type="checkbox"/> konstanter Stoffeintrag c(NO <sub>3</sub> -) : c(NH <sub>4</sub> +) 1: 0 c(Mg+2) : c(Ca+2) 1: 3	1	Acker 2	Boden-pH	6.2	°C	1	1	1
						NO <sub>3</sub> -	125	mg/l	0.05	0.05	0.05
SO <sub>4</sub> -2		mg/l									
Ks4.3	1.5	mmol/l				1	1	1			
Cl-		mg/l									
logpO <sub>2</sub>	-1	atm				1	1	1			
DOC	0	mg/l				1	1	1			
<input type="checkbox"/> Korrelation <input checked="" type="checkbox"/> konstanter Stoffeintrag c(NO <sub>3</sub> -) : c(NH <sub>4</sub> +) 1: 0 c(Mg+2) : c(Ca+2) 1: 4	1	Siedlung 3				Boden-pH	6.2	°C			
						NO <sub>3</sub> -	40	mg/l			
						SO <sub>4</sub> -2	80	mg/l			
			Ks4.3	1.5	mmol/l						
			Cl-	90	mg/l						
			logpO <sub>2</sub>	-1	atm						
			DOC	0	mg/l						

Abb. I.10: Definition des Stoffeintrags (Bildausschnitt).

Stoffeintrag			
Grundwasser Korrelation 1			
c(Cl-) = a*c(Nges) + b	a =	0.48	b = 1.16
c(NO <sub>3</sub> -) : c(NH <sub>4</sub> +) 1:		0	
c(SO <sub>4</sub> -2) = a*c(Nges) + b	a =	0.3	b = 1
c(Mg+2) : c(Ca+2) 1:		3	
c(K+) : c(Na+) 1:		0	K(x)Na(y)Cl K0.5Na0.5Cl

Abb. I.11: Definition der Stoffkorrelation beim Stoffeintrag.



Im Fall eines in der Zeit variablen Stoffeintrags wird für jede Stromröhre anstelle eines Standardwerts eine maximale Stoffkonzentration („Maximalwert“) definiert. In der Spalte Standardkurve kann dann für die sich in der Zeit verändernden Parameter eine im siebten Arbeitsschritt definierte Standardkurve ausgewählt und über die Schaltfläche „Übernehmen“ in die daneben angeführte Tabelle zeitspezifisch eingelesen werden. Eine direkte Eingabe oder Anpassung der Daten ist ebenfalls möglich. Die in die Modellierung eingehende Parameterkonzentration/-wert ergibt sich aus dem in der Standardkurve vorgegebenen Anteil multipliziert mit der maximalen Stoffkonzentration.

## 9 Mischung im Brunnen

In Wassergewinnungsgebieten mit mehreren Brunnengalerien kann über „Zwischenmischungen“ die Rohwasserbeschaffenheit der in den einzelnen Galerien geförderten Rohwässer modelliert werden. Dazu werden für jede Zwischenmischung die Stromröhren ausgewählt, die sich in der betrachteten Brunnengalerie miteinander mischen (Abb. I.12). Das Rohwasser aus den Zwischenmischungen wird anschließend zu dem resultierenden Rohwasser in einem durch den Anwender vorgegebenen Verhältnis gemischt. Die Standard-Tool-Version ist auf zwei Zwischenmischungen beschränkt, kann jedoch durch eine Anpassung erweitert werden.

Durch Aktivierung der Funktion „stationäre Mischungsverhältnisse“ kann für jede Stromröhre manuell ein sich in der Zeit veränderlicher Mischungsanteil definiert werden. Durch die Veränderung der Mischungsverhältnisse können veränderte Wasserbilanzen aufgrund von stationären Strömungsverhältnissen berechnet werden.

Im Tool wird die Summe der Mischungsanteile aus der Zwischenmischung oder den Stromröhren standardmäßig mit 100% vorgegeben. Davon abweichende Eingaben werden, wie die Abbildung I.12 zeigt, durch eine Fehlermeldung („Überarbeiten“) markiert.

**Mischung im Brunnen**

Zwischenmischungen v

Zwischenmischung 1	Zwischenmischung 2	Mischung
Stromröhre 1	Stromröhre	Zwischenmischung 1
1 <input checked="" type="checkbox"/>	1 <input type="checkbox"/>	Zwischenmischung 2
2 <input checked="" type="checkbox"/>	2 <input type="checkbox"/>	20%
3 <input type="checkbox"/>	3 <input type="checkbox"/>	90%
4 <input checked="" type="checkbox"/>	4 <input type="checkbox"/>	Σ 110% <b>Überarbeiten</b>
5 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>	
6 <input checked="" type="checkbox"/>	6 <input type="checkbox"/>	
7 <input type="checkbox"/>	7 <input type="checkbox"/>	
8 <input type="checkbox"/>	8 <input type="checkbox"/>	
9 <input type="checkbox"/>	9 <input type="checkbox"/>	
10 <input type="checkbox"/>	10 <input type="checkbox"/>	
11 <input type="checkbox"/>	11 <input type="checkbox"/>	
12 <input type="checkbox"/>	12 <input type="checkbox"/>	
13 <input checked="" type="checkbox"/>	13 <input type="checkbox"/>	
14 <input type="checkbox"/>	14 <input type="checkbox"/>	
15 <input type="checkbox"/>	15 <input type="checkbox"/>	

stationäre Mischungsverhältnisse ☐

ZURÜCK Protokoll

Abb. I.12: Zwischenmischung im Brunnen.

## **PHREEQC-Eingabedatei**

Nach dem Aufrufen des Eingabeprotokolls und der Prüfung aller Fehlermeldungen kann über die Schaltfläche „Eingabedatei“ die PHREEQC-Eingabedatei erzeugt werden. Die Eingabedatei wird standardmäßig aus 32650 Zeilen aufgebaut, die in Abhängigkeit von den fallspezifisch aktivierten Funktionen teilweise durch „#“ für die Modellierung in PHREEQC ausgeblendet werden. Die Eingabedatei ist strukturell in zwei Teile untergliedert. Im ersten Abschnitt werden nicht transportspezifische Systeminformationen wie die Definition von Massenwirkungsgesetzten und Gleichgewichtskonstanten oder Ratengesetzten (Feststoffphasen, gelöste Spezies, Ionentauscher, Oberflächenkomplexierung, Reaktionskinetik von OC und DOC) aufgeführt. Im darauf folgenden Teil wird der reaktive Stofftransport in den Stromröhren festgelegt.

Mit der Schaltfläche „Kopieren“ kann die Eingabedatei kopiert und in eine PHREEQC-Programmversion manuell übertragen werden. Nach der Berechnung in PHREEQC kann über die Schaltfläche „Auswertung“ die Ausgabedatei in das Tool automatisiert eingelesen werden. Entspricht der im ersten Arbeitsschritt vorgegebene Speicherpfad nicht dem Speicherort der Ausgabedatei, so wird der aktuelle Speicherpfad abgefragt.

## **Auswertung der Modellergebnisse**

Bei der Auswertung wird das Tabellenblatt „Auswertung“ aufgerufen, in dem die zeitliche Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit tabellarisch und grafisch dargestellt ist. Sofern die Funktion „Zwischenmischung“ aktiviert wurde, werden die Ergebnisse der Zwischenmischungen analog dazu ausgewertet und können über die Schaltfläche „Zwischenmischung“ aufgerufen werden.

Über die Schaltfläche „Messwerte Rohwasser“ können in einer Tabelle die gemessene Rohwasserbeschaffenheit im Modell hinterlegt werden. In der Kopfzeile der Tabelle wird die Reihenfolge, mit der die Beschaffenheitsparameter einzutragen sind, vorgegeben. Die Messwerte werden automatisch in die graphische Auswertung eingelesen. Das Layout der Diagramme kann durch den Anwender entsprechend der in Excel vorgegebenen Funktionen angepasst werden.

Zur Auswertung der Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers in den Stromröhren kann über die Schaltfläche „Modellergebnisse Grundwasser Tabelle“ die zeitliche Entwicklung der Parameter im Grundwasser aufgerufen werden. Die Lösungen in den Zellen einer Stromröhre sind beginnend mit 1 durchgehend nummeriert. In jedem Zeitschritt werden die Lösungen und Feststoffphasenvorräte in der Zelle zweimal aufgerufen. Am Ende jeden Zeitschritts wird das Grundwasser in der letzten Zelle der Stromröhre unter einer vom Zeitschritt und der Stromröhrennummer abhängigen Bezeichnung abgespeichert. So steht beispielsweise 6001972 für ein Grundwasser, dass in der 6. Stromröhre im Jahr 1972 den Brunnen erreicht. Die gespeicherten Lösungen werden bei der Mischung im Brunnen erneut aufgerufen.

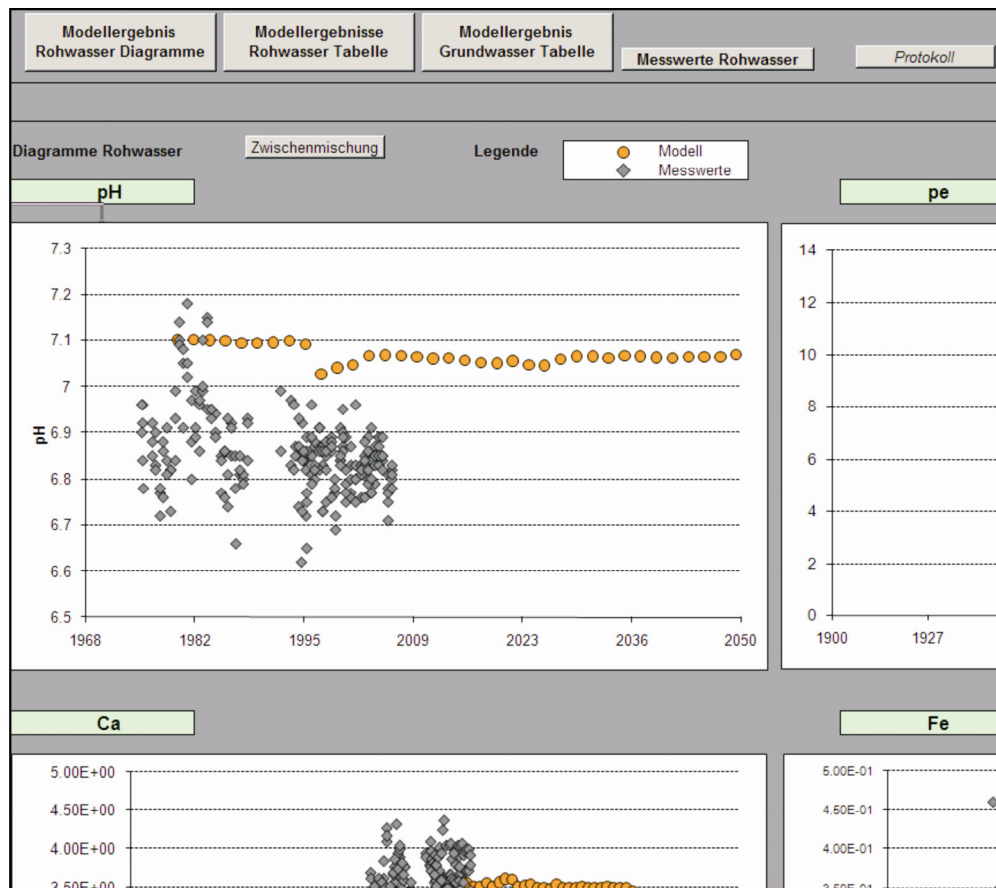


Abb. I.13: Graphische Auswertung der Modellergebnisse (Bildausschnitt).